

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR PHILIPPE DE MONTGOLFIER

**EFFET DE SOLVANT EN
RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE**

**REPLIEMENT A LONGUE DISTANCE
DANS LES POLYMÈRES SOLIDES**

Soutenues le Décembre 1967, devant la Commission d'Examen

M. J. BARRIOL	Président
M. B. LEMANCEAU	Invité
M. J. BASTICK	Examineurs
M. J. NEEL	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR PHILIPPE DE MONTGOLFIER

**EFFET DE SOLVANT EN
RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE**

**REPLIEMENT A LONGUE DISTANCE
DANS LES POLYMÈRES SOLIDES**

Soutenues le Décembre 1967, devant la Commission d'Examen

M. J. BARRIOL **Président**

M. B. LEMANCEAU **Invité**

M. J. BASTICK
M. J. NEEL **Examineurs**



Doyen : M. AUBRY
Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - CODEMENT - DUBREUIL - L.SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

Professeurs

MM.			
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	HADNI	Physique
CAPELLE	Mécan.rationnelle	* BASTICK	Chimie
VEILLET	Biologie animale	DUCHAUFOUR	Pédologie
BARRIOL	Chimie théorique	GARNIER	Agronomie
BIZETTE	Physique	NEEL	Chim.org.industr.
GUILLIEN	Electronique	BERNARD	Géologie appliquée
GIBERT	Chimie physique	* CHAMPIER	Physique
LEGRAS	Mécan.rationnelle	* GAY	Chimie biologique
BOLFA	Minéralogie	* STEPHAN	Zoologie
NICLAUSE	Chimie	* CONDE	Zoologie
FAIVRE	Physique appliquée	* WERNER	Botanique
AUBRY	Chimie minérale	EYMARD	Calcul dif.& int.
COPPENS	Radiogéologie	LEVISALLES	Chimie organique
DUVAL	Chimie	Mme HERVE	Méthodes mathémat. de la physique
FRUHLING	Physique		
HILLY	Géologie	FELDEN	Physique
LE GOFF	Génie chimique	* GOSSE	Mécanique physique
SUHNER	Physique expériment.	* DAVOINE	Phys.(E.N.S.M.I.M.)
CHAPON	Chimie biologique	HORN	Physique 1er cycle
HEROLD	Chim.miner.industr.	* Mme LUMER	Mathématiques
* SCHWARTZ B.	Exploitation minière		
MALAPRADE	Chimie	N....	Chimie biologique
MANGENOT	Botanique	N....	Mécanique appliquée

(* Professeur titulaire à titre personnel)

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C.	Epinal	PROTAS	Minéralogie
MM.			JOZEFOWICZ	Physico-chimie
GUDEFIN	Physique		JURAIN	Géologie C.B.G.
ROCCI	Géologie		RIVAIL	Chim.appl.(CUCES)
VUILLAUME	Psychophysiologie		VILLERMAUX	Génie chimique
FRENTZ	Biologie animale		METCHE	Bioch.appl.(Brass.)
MARI	Chim. (I.S.I.N.)		PAIR	Mathématiques appl.
AUROUZE	Géologie		BAUMANN	Physique 1er cycle
DEVIOT	Physique du solide		DURAND	Physique
FLECHON	Physique P.C.		HUSSON	Physique (ISIN)
Melle HUET	Mathématiques C.B.G			
VIGNES	Métallurgie	N.....		Mécan.des fluides (ISIN)
BALESDENT	Thermod.chim.appl.	N.....		Mécan. (ISIN)
BLAZY	Miner.appl.(ENSG)	N.....		Probabil.& statist.
JANOT	Physique P.C.Epinal	N.....		Mathématiques
JACQUIN	Pédol.& chim.agric.	N.....		Mathématiques P.C.
MAINARD	Physique M.P.	N.....		Mathématiques CBG
CACHAN	Entomol.appl.(ENSA)	N.....		Physiologie animale
MARTIN	Chimie P.C.	N.....		Mathématiques M.P.
PAULMIER	Mécan.expérimentale	N.....		Exploit.minière (ENSMIM)

Secrétaire principal : C. CARON

A M A F E M M E

A M E S P A R E N T S

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BARRIOL

HOMMAGE RESPECTUEUX

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy (Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n°22), sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL.

Je tiens à lui exprimer ici ma profonde reconnaissance et mon attachement pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à mes recherches, et, pour les encouragements qu'il m'a prodigués. Je le remercie sincèrement pour la formation scientifique et humaine qu'il m'a permis d'acquérir dans son laboratoire grâce à son enseignement sans cesse renouvelé et à son exemple quotidien.

Je prie Monsieur B. LEMENCEAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, d'agréer mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de parrainer ces recherches et de venir à Nancy participer à mon Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour la sollicitude dont il a bien voulu faire preuve à mon égard. Je le prie, ainsi que tous ceux qui participent à l'enseignement de l'Ecole, et tout spécialement à Monsieur le Professeur J. NEEL, de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

Je ne saurais trop dire ma vive gratitude à P. GRANGER qui m'a initié avec grande compétence à la Résonance Magnétique Nucléaire.

Que tous mes camarades du Laboratoire, en particulier J.L. RIVAIL, J.M. NEU, D. CANET et A. WEISBECKER soient assurés de ma reconnaissance et de mon amitié.

Mes remerciements vont enfin à Madame MAJERCSIK, à Mademoiselle BRIONNE et à Mademoiselle ANGLY pour leur collaboration dévouée et à Messieurs G. DELAVEAU et C. DEFFAUX pour leur habileté et leur compétence.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I - Variation du coefficient d'écran d'un proton soumis à un champ électrique	3
II - Effets de solvant sur le déplacement chimique	9
III - Champ électrique subi par la liaison CH	15
IV - Théories de HOWARD et de LINDER	29
V - Calcul semiempirique de l'énergie de cohésion d'un liquide	37
VI - Nouvelle évaluation des effets de solvant	49
VII - Etude expérimentale de quelques solutions	61
CONCLUSION	73
BIBLIOGRAPHIE	77

I N T R O D U C T I O N

De nombreux auteurs ont montré (1,2) l'insuffisance de la théorie, proposée par HOWARD et Coll. (3), de l'effet de solvant sur le déplacement chimique en Résonance Magnétique Nucléaire. Comme d'autre part les études d'interactions moléculaires (1, 4 à 11) se multiplient dans le cadre de la R.C.P. N°1, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude des effets dus aux forces de VAN DER WAALS en RMN.

BUCKINGHAM (12) a proposé une formule exprimant la variation du coefficient d'écran d'un proton soumis à un champ électrique. Nous l'avons analysée car toutes les études de solvant en RMN s'appuient sur celle-ci.

Après avoir exposé les diverses contributions à cet effet et la théorie de RAYNES et Coll. (13) pour les gaz, nous montrons (14) par des calculs dipolaire et quantique, que le champ électrique subi par une molécule n'est pas le champ qui intervient dans la formule de BUCKINGHAM.

L'analyse des théories continues de HOWARD et Coll. (3) et de LINDER (15) révèle un certain nombre de difficultés. Nous proposons une évaluation semi-empirique de l'énergie de dispersion d'un liquide (16); quoiqu'elle rende compte de l'énergie de vaporisation d'un liquide pur et permette d'évaluer les chaleurs de mélange, elle ne diffère pas suffisamment de celle de LINDER (15) pour améliorer sensiblement la théorie de HOWARD et Coll. (3).

Ainsi nous sommes conduit (17) à proposer un modèle différent pour le calcul des effets de solvant. L'étude de quelques mélanges de liquide montre que notre évaluation est correcte.

En résumé nous avons contribué à l'étude des effets de VAN DER WAALS sur le déplacement chimique en Résonance Magnétique Nucléaire et notre travail souligne les progrès qu'il y a encore à réaliser en ce domaine pour prévoir à priori les effets de solvant.

VARIATION DU COEFFICIENT D'ECRAN D'UN PROTON SOUMIS
A UN CHAMP ELECTRIQUE

Dans l'interprétation des effets de solvant intermoléculaires en Résonance Magnétique Nucléaire, il est fait très souvent appel à la formule de BUCKINGHAM (12) qui exprime la variation de coefficient d'écran d'un proton en présence d'un champ électrique.

1- Formule de BUCKINGHAM.

Pour un atome d'hydrogène dans un état 1s, MARSHALL et POPLÉ (18) ont trouvé une fonction d'onde solution exacte de l'hamiltonien en présence d'un champ électrique. Ils ont alors calculé le coefficient d'écran de cet atome par l'intermédiaire du vecteur densité de courant et ont trouvé :

$$\sigma_H = \frac{e^2}{3mc^2a} \left[1 - \frac{439}{40} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right]$$

$$\sigma_L = \frac{e^2}{3mc^2a} \left[1 - \frac{193}{15} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right]$$

expressions dans lesquelles E représente l'intensité du champ électrique appliqué, e la charge de l'électron et a le rayon de BOHR.

BUCKINGHAM (12) a utilisé ce résultat dans un calcul tensoriel de la variation du coefficient d'écran d'un proton engagé dans une liaison X-H. Il représente la liaison X-H par un proton dans un état 1s et par une charge Ze à la distance R. Le proton est donc soumis à un champ électrique:

$$\vec{E} + \frac{Ze}{R^2} \vec{u}$$

et BUCKINGHAM trouve alors pour le coefficient d'écran :

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2 a} - \frac{881}{108} \frac{a^3}{mc^2} \frac{Ze}{R^2} E_Z - \frac{881}{216} \frac{a^3}{mc^2} E^2 - \dots \quad (I,1)$$

soit, en prenant $Ze = 10^{-10}$ esu et $R = 10^{-8}$ cm

$$\sigma \approx 2.10^{-5} - 2.10^{-2} E_{XH} - 10^{-18} E^2$$

2- Discussion des coefficients proposés par BUCKINGHAM.

Cette formule est très importante car elle prouve que σ dépend de E_{XH} et de E^2 , mais il n'est pas certain que les coefficients numériques soient exacts, étant donné la simplicité du modèle utilisé. Nous écrivons donc dans la suite de ce travail la formule de BUCKINGHAM sous la forme générale :

$$\sigma = \sigma_0 - AE_Z - BE^2 \quad (I,2)$$

MAC KOY et MUSHER (19) ont récemment calculé la variation de coefficients d'écran d'un atome hydrogénoïde perturbé par une charge Ze à la distance R.

$$\begin{aligned} \langle \Delta \sigma \rangle = \frac{e^2}{3mc^2 a} \left[Z^2 \left(\frac{881}{72} \rho^{-4} + \frac{77947}{1120} \rho^{-6} + \frac{10502399}{17920} \rho^{-8} \right) \right. \\ \left. - \frac{329801}{1440} Z^3 \rho^{-7} - \frac{47047152}{23040} Z^4 \rho^{-8} \right] \quad (I,3) \\ \rho = \frac{R}{a} \end{aligned}$$

BUCKINGHAM (12) n'a pas tenu compte de ce terme, et il obtient donc pour un champ électrique nul :

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{3mc^2a}$$

c'est-à-dire le coefficient d'écran de l'atome d'hydrogène isolé, et non pas celui de l'atome engagé dans une liaison X-H.

Or on connaît expérimentalement le coefficient d'écran du proton de diverses liaisons X-H (20).

Nous avons donc, à partir de la relation (I,3), calculé sur ordinateur IBM 1130 quelle charge il fallait placer à la distance $R = R_{XH}$ pour rendre compte de cette différence de coefficient d'écran ; nous en avons déduit le coefficient A de la relation (I,2) en utilisant la formule de BUCKINGHAM (I,1). Le tableau suivant et les figures 1 et 2 donnent le résultat des calculs. Les coefficients expérimentaux sont donnés par WIDENLOCHER (21) à partir de mesures sur les gaz par la méthode de RAYNES (13) (Cf. Chapitre 2 - par. 5).

X		R Å	Ze u cs	Coefficient de E cal.	Coefficient de E exp.
C	0,9	1,05	1	2	voisin de 2
F		0,926	1,2	2	-----
Cl	1,29	1,284	3,4	3	40
Br	1,68	1,423	4,8	3,5	65
I	2,57	1,615	7,4	4,2	-----

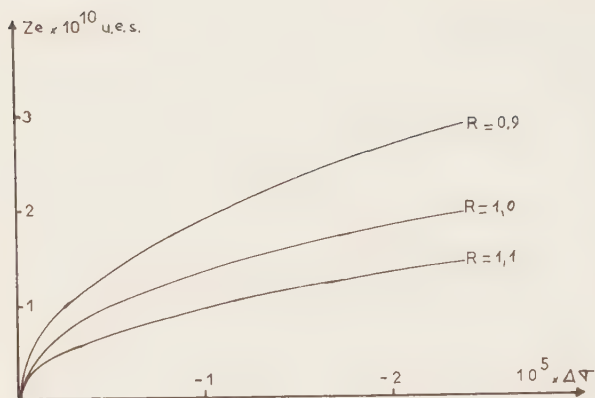


Figure 1
Variation d'écran due à
une charge Ze à la dis-
tance R d'un atome d'hy-
drogène

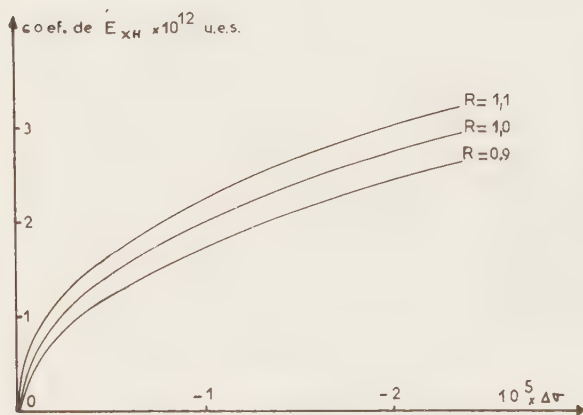


Figure 2
Coefficient polaire de
BUCKINGHAM en fonction
de la variation d'écran

Ce calcul montre donc de façon claire que le coefficient de A n'est pas une constante et que la relation de BUCKINGHAM (12) couplée avec celle de MAC KOY et MUSER (19) ne peut pas donner un ordre de grandeur de ce coefficient sauf pour la liaison CH.

3- Calcul Variationnel.

Nous proposons d'utiliser le calcul variationnel simplifié du coefficient d'écran proposé par KURITA et ITO (22).

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \left[\left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle_0 - \sum_{j=1,2,3} \langle x_{ij} \rangle_0 \left\langle \frac{x_{ij}}{r_{ij}^3} \right\rangle_0 \right]$$

En effet ce calcul ne fait pas intervenir l'hamiltonien non perturbé, mais seulement les fonctions d'onde solution de celui-ci. Il reste donc valable pour la molécule en présence d'un champ électrique si on prend une fonction d'onde solution du nouvel hamiltonien.

L'origine est prise sur le noyau dont on cherche le coefficient d'écran. Soit ϕ_0 la fonction d'onde mono électronique représentant une liaison CH isolée. En présence d'un champ électrique, la forme du terme de perturbation dans l'hamiltonien conduit à poser à priori :

$$\phi = \phi_0 [1 + \vec{E} \cdot \vec{r} + E^2 g(r)]$$

Les fonctions $f(\vec{r})$ et $g(r)$ ne sont pas connues pour la liaison CH, aussi nous prendrons la fonction de perturbation couramment utilisée pour le calcul approché des polarisabilités (23).

$$\phi = \phi_0 (1 + \lambda \vec{E} \cdot \vec{r})$$

soit pour un champ dirigé suivant la direction CH :

$$\phi = \phi_0 [1 + \lambda E (z - \langle z \rangle_0)]$$

$$\lambda = \frac{Z m_0 e}{\hbar^2} \langle (z - \langle z \rangle_0)^2 \rangle_0$$

Après avoir fait les moyennes de $\frac{1}{r_i}$, x_{ij} et $\frac{x_{ij}}{r_{ij}^3}$ par rapport à ϕ au lieu de ϕ_0 , et en se limitant au premier degré en E , on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_0 + E_{HC} \cdot \frac{4e^3}{3\hbar^2 c^2} \langle z^2 \rangle_0 & \left[\left\langle \frac{z}{r} \right\rangle_0 - \langle z \rangle_0 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_0 - \langle z^2 \rangle_0 \left\langle \frac{z}{r^3} \right\rangle_0 \right. \\ & \left. - \langle z \rangle_0 \left\langle \frac{z^2}{r^3} \right\rangle_0 + 2 \langle z \rangle_0^2 \left\langle \frac{z}{r^3} \right\rangle_0 \right] \end{aligned}$$

En prenant comme fonction d'onde pour la liaison CH la plus simple possible, à savoir (24)

$$\phi_0 = \frac{1}{2} (\phi_H^2 + \phi_C^2)^{1/2}$$

Slater

nous avons obtenu :

$$\sigma_0 \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

$$A = 2,9 \cdot 10^{-12}$$

on retrouve bien ainsi l'ordre de grandeur du coefficient donné par BUCKINGHAM.

Cependant, pour obtenir une valeur précise de ces coefficients pour un corps donné, il faudrait utiliser une fonction d'onde de départ bien plus élaborée.

En effet les données expérimentales (25) permettent de penser que le coefficient A varie pour la liaison CH en fonction des substituants.

: Substance	: A x 10 ¹² e s u	:
: ion méthyl benzénien	: 2,8	:
: fluoroforme	: 2,9 ± 0,8	:
: paraldehyde	: 3,0	:
: acétonitrite	: 3,4	:
:	:	:

Donc, ce coefficient ne peut actuellement qu'être déduit expérimentalement pour chaque corps. C'est un fait bien connu des chercheurs qui font des expériences en phase gazeuse ; mais en phase liquide il n'en est pas souvent tenu compte (1, 2, 26).

EFFETS DE SOLVANT SUR LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

Nous laissons systématiquement de côté tout ce qui concerne la liaison hydrogène. BUCKINGHAM (27) a analysé les différentes contributions à la constante d'écran du noyau provenant des interactions avec un solvant , en écrivant :

$$\sigma_s = \sigma_0 + \sigma_b + \sigma_a + \sigma_W + \sigma_E$$

- σ_s = écran de la molécule en présence d'autres molécules
 σ_0 = écran du proton d'une molécule isolée
 σ_b = effet dû à la susceptibilité magnétique du noyau
 σ_a = effet dû à l'anisotropie magnétique du solvant
 σ_W = effet des forces de dispersion de VAN DER WAALS
 σ_E = effet polaire dû à la distribution des charges du solvant au voisinage du soluté.

1- Effet de susceptibilité magnétique du milieu

DICKINSON (28) a , le premier, démontré l'influence de la susceptibilité magnétique du solvant sur la position des signaux en RMN. La molécule étudiée est supposée être dans une sphère de LORENTZ et il est aisé de calculer le champ magnétique, différent du champ appliqué, qui règne à l'intérieur de celle-ci.

On trouve :

$$\sigma_b = \frac{2\pi}{3} \chi_v \quad \text{si l'échantillon étudié est cylindrique}$$

$$\sigma_b = 0 \quad \text{si l'échantillon est sphérique}$$

Cependant BOTHNER - By et GLICK (29) se fondant sur des mesures expérimentales, proposèrent un terme de correction différent. Mais, depuis, FREI et BERNSTEIN (30), puis LUSSAN (31) ont donné deux bonnes vérifications expérimentales du terme de DICKINSON.

2- Effets de l'anisotropie magnétique du solvant.

BOTHNER - By et GLICK (32) ont interprété leurs résultats expérimentaux sur les molécules aromatiques en posant que les moments magnétiques induits sur les molécules avoisinantes créent au niveau de la molécule considérée un champ magnétique secondaire qui modifie le champ appliqué.

STEPHEN (33) a évalué cet effet pour les gaz et les liquides par un calcul simple de mécanique statistique en considérant que les molécules sont ponctuelles. BUCKINGHAM (27) a étudié l'effet de la forme des molécules :

$$\sigma_a = - 2n (X_{||} - X_{\perp}) \frac{1}{3R^3} \quad \text{pour un disque}$$

$$\sigma_a = n (X_{||} - X_{\perp}) \frac{1}{3R^3} \quad \text{pour un bâtonnet}$$

n : nombre de molécules de solvant voisines (à la distance R) de la molécule de soluté.

De nombreux auteurs (34,39) ont étudié l'effet des molécules aromatiques en utilisant l'approximation du courant de cycle notamment.

ABRAHAM (40) a fait le calcul de la perturbation due à des molécules anisotropes réparties sur un cylindre dont les dimensions sont évaluées à partir de la géométrie de la molécule de soluté et des rayons de VAN DER WAALS de ses différents atomes constituants.

Mais toutes ces théories n'ont jamais donné complètement satisfaction.

Récemment le calcul d'ABRAHAM a été repris par SCHUG (41) en tenant compte de toutes les molécules de solvant à l'extérieur du cylindre. Les résultats de ce calcul semblent en bon accord avec l'expérience.

3- Effet des forces de dispersion de VAN DER WAALS.

De nombreux auteurs (27, 42 à 47) ont étudié expérimentalement cet effet, mais peu de résultats sont interprétés complètement. STEPHEN (33) a étudié cet effet par un calcul simple de mécanique statistique en 1957 et il arrive à une relation de proportionnalité entre σ_W et la moyenne quadratique du champ électrique $\overline{E^2}$ dû aux fluctuations des molécules avoisinantes. Néanmoins il ne sait calculer ni le coefficient de proportionnalité, ni $\overline{E^2}$. MARSHALL (48) a proposé un modèle très simple dans le cas de l'hydrogène en considérant simplement l'interaction de deux noyaux. On a également trouvé des relations empiriques reliant l'effet de dispersion à la susceptibilité magnétique (49,50) l'indice de réfraction (51), l'énergie de vaporisation (27) ou la polarisabilité (52).

Nous exposerons plus loin les travaux sur les gaz de RAYNES, BUCKINGHAM et BERNSTEIN (13) : Ce sont les seuls qui permettent de calculer à priori les effets de solvant.

Enfin un chapitre sera consacré au modèle proposé par HOWARD, LINDER et EMERSON (3) dans le cas des liquides. En effet depuis 1962, leurs travaux théoriques sont à la base de toutes les études d'effet de solvant.

Notons que RAYNES et HOWARD calculent σ_W à partir de $\overline{E^2}$, en utilisant la relation de BUCKINGHAM (12).

4- Effet polaire.

Là encore on utilise la relation de BUCKINGHAM (12).

$$\sigma_E = - A E_z$$

STEPHEN (33), puis BUCKINGHAM (27) ont proposé de calculer le champ $\vec{E}$ subi par une molécule polaire en solution en l'identifiant au champ de réaction $\vec{R}$ de la théorie d'ONSAGER :

$$\vec{E} = \vec{R}$$

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \cdot \frac{\vec{\mu}}{\alpha}$$

DIEHL et FREEMAN (53) ont amélioré ce modèle en tenant compte de la forme de la cavité - Ils prennent pour celle-ci une forme ellipsoïdale et utilisent le calcul de $\vec{R}$ proposé par SCHOLTE (54). Cette évaluation est plus satisfaisante que la précédente, mais elle nécessite trois nouveaux paramètres, les rayons de l'ellipsoïde, qui ne sont pas connus avec précision.

5 - Théorie de RAYNES, BUCKINGHAM et BERNSTEIN (13).

Ces auteurs ont étudié les effets dûs aux forces de VAN DER WAALS sur les gaz. Ils ont poursuivi un travail qui avait été ébauché par BOTHNER-BY. Comme BUCKINGHAM et POPLE (55) ils écrivent la constante d'écran d'un gaz réel sous la forme suivante, rappelant le développement du viriel de l'équation d'état :

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{\sigma_1}{V_m}\right) + \left(\frac{\sigma_2}{V_m^2}\right) + \dots$$

V_m étant le volume molaire de la substance,

σ_0 le coefficient d'écran de la molécule isolée ; ils se limitent au calcul de σ_1

σ_1 est dû aux collisions des deux molécules

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} N \int \sigma_{\text{paire}} \exp\left(-\frac{u}{RT}\right) d\tau_2$$

σ_{paire} = variation de constante d'écran de la molécule en présence de la molécule 2.

u : potentiel intermoléculaire dans la configuration I_2



Les auteurs utilisent pour évaluer u un modèle de STOCKMAYER comprenant la somme du potentiel de LENNARD-JONES et de l'énergie d'interaction.

σ_{paire} : $(\sigma_{\text{paire}})_E$ dû aux moments électriques permanents
 + $(\sigma_{\text{paire}})_W$ dû aux forces de dispersion
 + $(\sigma_{\text{paire}})_a$ dû à l'anisotropie de susceptibilité magnétique

- $(\sigma_{\text{paire}})_a$ est calculé dans l'approximation dipolaire

$$(\sigma_{\text{paire}})_a = \frac{1}{3} (X_{\parallel} - X_{\perp})(3 \cos^2 \theta_2 - 1)$$

et on trouve donc que $(\sigma_1)_a$ n'existe que si solvant et soluté sont polaires.

- Le calcul de $(\sigma_{\text{paire}})_E$ (effectué en utilisant la formule de BUCKINGHAM (12)) est très complet puisqu'il tient compte du champ dû aux moments dipolaires permanents et induits de la molécule 2 et du moment quadrupolaire de 2 -

- Quant aux forces de dispersion, elles engendrent un champ électrique en 1 dont la moyenne quadratique non nulle est obtenue pour une paire par un calcul simple de mécanique quantique.

Il s'agit donc d'un traitement complet des forces de dispersion pour les gaz. On n'aboutit pas à des formules simples.

La théorie de RAYNES et Coll. a été appliquée avec succès par les auteurs aux mélanges gazeux d'HCl, CH₄, H₂S et C₂H₆ dans de nombreux solvants. WIDENLOCHER et DAYAN (21) ont également obtenu ainsi de très bons résultats. Cette théorie est donc tout à fait satisfaisante pour les gaz. Elle ne peut pas s'appliquer aux liquides car elle ne tient compte que des interactions bimoléculaires.

Il est un point cependant qu'il faut examiner : la formule de BUCKINGHAM est appliquée en utilisant le champ électrique subi par la molécule toute entière. Or, en toute rigueur elle s'applique au champ électrique subi par la liaison X-H étudiée.

Nous allons évaluer par un calcul classique, puis quantique la relation entre ces deux champs.

CHAMP ELECTRIQUE SUBI PAR LA LIAISON CH

1- Calcul dans l'approximation dipolaire

a- Nous nous proposons d'évaluer le champ électrique subi (14) par un atome d'une molécule dans un liquide en utilisant le modèle d'ONSAGER (57).

La molécule supposée ponctuelle subit un champ de réaction qui se décompose en deux termes :

$$\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{R}_1(t),$$

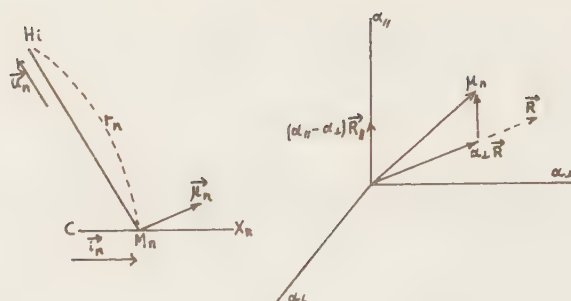
où $\vec{R}_0$ représente le champ uniforme statique dû au moment permanent de la molécule, si elle est polaire, et parallèle à ce dernier, et $\vec{R}_1(t)$ le champ uniforme fluctuant dû au moment dipolaire instantané créé par les fluctuations électroniques de la molécule. Celle-ci est donc placée en moyenne dans un champ :

$$\vec{R} = \vec{R}_0$$

$$\overline{R^2} = R_0^2 + \overline{R_1^2(t)} \approx \overline{R_1^2(t)},$$

car en général $R_0^2 < \overline{R_1^2(t)}$

Il s'agit ici du champ régnant dans la cavité. Par contre, à l'intérieur de la molécule, au niveau d'un atome, on ne peut plus dire que le champ soit encore uniforme. En effet, le champ de réaction polarise la molécule et l'on peut donner un modèle approché de cette polarisation en considérant que chaque liaison est porteuse d'un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_n$. L'atome considéré subit donc un champ égal à la somme



du champ de réaction et du champ dû aux dipôles induits sur les autres liaisons.

La liaison CX_n de la molécule se comporte comme un doublet :

$$\vec{u}_n = [\alpha_n] \vec{R}$$

localisé en M_n , $[\alpha_n]$ étant le tenseur de polarisabilité de la liaison CX_n .

Soit $\vec{u}_n$ le vecteur unitaire du vecteur $\overrightarrow{H_i M_n}$, $\vec{i}_n$ celui de $\overrightarrow{CX_n}$. Si la liaison CX_n admet un axe de symétrie, le champ subi par l'atome H_i sera

$$\begin{aligned} \vec{E}_{H_i} = & \vec{R} - \sum_{n \neq i} \frac{\alpha_{n||}}{r_n^3} \vec{R} + 3 \sum_{n \neq i} \frac{\alpha_{n||}}{r_n^3} (\vec{R} \cdot \vec{u}_n) \\ & - \sum_{n \neq i} \frac{\alpha_{n||} - \alpha_{n\perp}}{r_n^3} (\vec{R} \cdot \vec{i}_n) \vec{i}_n + 3 \sum_{n \neq i} \frac{\alpha_{n||} - \alpha_{n\perp}}{r_n^3} (\vec{R} \cdot \vec{i}_n) (\vec{i}_n \cdot \vec{u}_n) \vec{u}_n \end{aligned}$$

avec

$$\vec{u}_n = \alpha_{\perp} \vec{R} + (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) (\vec{R} \cdot \vec{i}_n) \vec{i}_n$$

Dans ce calcul, on ne fait pas intervenir la liaison de l'atome H_i considéré car la théorie de BUCKINGHAM (12) tient déjà compte des électrons de la liaison.

b- Substances non polaires - $\vec{R}_1(t)$ a une orientation quelconque par rapport à la molécule et il convient donc de faire une moyenne sur toutes les orientations.

Nous avons calculé le coefficient de proportionnalité k pour le méthane :

$$E^2 = k R_1(t)^2$$

en fonction de la distance x à laquelle se trouve le doublet sur la liaison C-H (fig.3) en prenant :

$$\alpha_{\parallel} = 0,81 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha_{\perp} = 0,51 \text{ \AA}^3$$

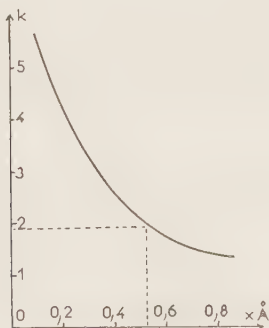


Figure 3 : CH_4 - variation de K en fonction de la position du doublet

Cette distance x est inconnue, mais $x \approx \frac{1}{2} r \text{ (C-H)}$ est une valeur raisonnable.

Donc :

$$k \approx 1,8$$

En général, deux atomes situés en des points différents de la molécule ont des coefficients k différents. Il est probable néanmoins qu'il n'y a pas de grande variation de k à l'intérieur d'un même carbure saturé.

c- Substances polaires : Nous calculons k et k' :

$$E^2 = k R_1 (t)^2$$

$$\vec{E} = [k'] \vec{R}$$

en général pour un corps polaire $\vec{E}$ et $\vec{R}$ ne sont pas parallèles : $[k']$ est donc une matrice. De plus, k et $[k']$ n'auront pas la même valeur pour deux atomes non équivalents car le moment permanent crée très certainement une dissymétrie.

Nous avons effectué le calcul pour le chloroforme en prenant (58) :

$$\begin{aligned} \alpha_{C-Cl}^{\parallel} &= 4,15 \text{ Å}^3 \\ \alpha_{C-Cl}^{\perp} &= 1,70 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

Pour le chloroforme, à cause de la symétrie axiale on a

$$\vec{E} = k' \vec{R}$$

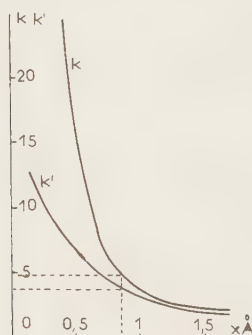


Figure 4 - CHCl3 - R et k en fonction de x

Sur la figure 4 nous avons reproduit les variations de k et k' avec la distance x à laquelle se trouve le moment induit sur la liaison C-Cl. Dans ce cas, il est probable qu'il faille prendre

$x > \frac{1}{2} r_{C-Cl}$ soit :

$$k \approx 4,7$$

$$k' \approx 3,7$$

Si donc nous connaissons expérimentalement l'un des deux coefficients, nous pouvons connaître l'autre à l'aide de ce graphique.

En conclusion, un calcul simple nous permet d'estimer le champ subi par les atomes d'une molécule en solution. Ce calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur car l'assimilation d'une liaison à un doublet polarisable situé au milieu de la liaison n'est seulement qu'une première approximation. Aussi est-il intéressant de vérifier la valeur de k pour le méthane par un calcul quantique plus rigoureux

2 - Calcul quantique (56) : choix d'une fonction d'onde

Soit H_0 l'hamiltonien de la molécule de méthane, et ϕ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental. Dans un champ électrique $\vec{R}$ supposé dirigé suivant l'axe oz , l'hamiltonien est H :

$$H = H_0 - e R \sum_{i=1}^8 z_i$$

z_i = coordonnée de l'électron i , l'origine étant prise au noyau de l'atome de carbone.

e = charge de l'électron

On montre par un calcul variationnel classique (23) qu'une solution approchée de l'équation :

$$H\phi = E\phi$$

est

$$\phi = \phi_0 (1 + \lambda R \sum_{i=1}^8 z_i)$$

avec

$$\lambda = \frac{2m_0 e}{\hbar^2} \langle (\sum z_i)^2 \rangle$$

Puisque nous nous intéressons à la déformation du nuage électronique de la molécule, il faut que nous ayons une fonction d'onde fondamentale ϕ_0 qui permette de calculer la polarisabilité du méthane correctement. Notons que la fonction d'onde ϕ_0 peut conduire cependant à une valeur très médiocre de l'énergie de liaison car cette dernière est très sensible à la finesse de la représentation au voisinage des noyaux.

Prenons pour ϕ_0 le produit antisymétrisé d'orbitales localisées orthonormées suivant les directions CH_a , CH_b , CH_c , CH_d

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} A a_1 a_2 b_3 b_4 c_5 c_6 d_7 d_8$$

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{8!}} A \phi_0$$

La molécule de méthane est isotrope du point de vue électrique : il nous suffit donc de calculer la polarisabilité dans la direction CH_a

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 (1 + \lambda RZ) \\ Z &= \sum_{i=1}^8 z_i \\ \alpha_Z &= \bar{\alpha} = \frac{4m_0 e^2}{8\hbar^2} \langle Z^2 \rangle^2 \end{aligned}$$

Il faut donc calculer

$$\langle Z^2 \rangle = \langle \sum_{i=1}^8 z_i^2 \rangle + 2 \langle \sum_{i>j} z_i z_j \rangle$$

En développant cette expression et en utilisant les relations d'orthogonalité des orbitales, on montre facilement que :

$$\begin{aligned} \langle Z^2 \rangle &= 2\langle z^2 \rangle_a + 6\langle z^2 \rangle_b + 2 \left[\langle z^2 \rangle_a + 15\langle z^2 \rangle_b + 12\langle z \rangle_a \langle z \rangle_b \right. \\ &\quad \left. - 6\langle z \rangle_{ab}^2 - 6\langle z \rangle_{bc}^2 \right] \end{aligned}$$

en posant :

$$\langle z^2 \rangle_a = \int z_i^2 a_i^2 d\tau_i$$

$$\langle z \rangle_{ab} = \int z_i a_i b_i d\tau_i$$

$$\langle r^2 \rangle_a = \int r_i^2 a_i^2 d\tau_i$$

$$\langle z \rangle_a = \int z_i a_i^2 d\tau_i$$

on remarque que :

$$\langle z^2 \rangle_b = \frac{4}{9} \langle r^2 \rangle_a - \frac{1}{3} \langle z^2 \rangle_a$$

$$\langle z \rangle_b = -\frac{1}{3} \langle z \rangle_a$$

donc finalement :

$$\langle Z^2 \rangle = \frac{8}{3} \langle r^2 \rangle_a - \frac{8}{3} \langle z^2 \rangle_a - 12 \left[\langle z \rangle_{ab}^2 + \langle z \rangle_{bc}^2 \right]$$

3- Champ électrique intervenant dans la formule de BUCKINGHAM (12)

La molécule de méthane est soumise à un champ électrique uniforme $\vec{R}$ d'orientation quelconque par rapport à la molécule. La fonction d'onde perturbée de la molécule s'écrit :

$$\phi = \phi_0 \left[1 + \lambda \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_1) \right]$$

en représentant par $\vec{M}_i$ le rayon vecteur de l'électron i par rapport au Centre de gravité de la molécule (l'atome de carbone).

Soit $\vec{A}$ le vecteur $\vec{CH}_a$. Nous allons calculer le champ effectif subi par l'atome H_a , soit η_i la distance de l'électron i à l'atome H_a . Chaque électron i crée en H_a un champ électrique

$$\int \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{\eta_i^3} e \phi^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

donc :

$$\vec{E}_a = \vec{R} + e \int \sum_1^8 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{\eta_i^3} \left[1 + \lambda \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_1) \right]^2 \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

+ $\vec{f}$ champ dû aux noyaux

Mais ce champ effectif n'est pas le champ qui nous intéresse pour le calcul de l'effet de solvant puisque la formule de BUCKINGHAM (12) tient compte de la déformation de la liaison CH_a : elle serait donc comptée deux fois - On doit donc écrire :

$$\vec{E}_a = \vec{R} + e \int \sum_1^8 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \left[1 + \lambda \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_i) \right]^2 \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

$$+ \vec{F}_{\text{noyaux}} - e \int \sum_1^2 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \left[1 + \lambda \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_i) \right]^2 \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

En l'absence de champ électrique appliqué le champ E_a est nul, et on en déduit donc :

$$\vec{F}_{\text{noyaux}} + e \int \sum_1^8 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8 - e \int \sum_1^2 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8 = 0$$

d'où, en ne conservant que les termes du premier ordre en λ :

$$\vec{E}_a = \vec{R} + 2 e \lambda \int \sum_1^8 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_j) \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

$$- 2 e \lambda \int \sum_1^2 \frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_j) \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

posons :

$$\frac{\vec{M}_i - \vec{A}}{n_i^3} = \vec{V}_i \quad \text{pour simplifier l'écriture}$$

Il faut calculer :

$$\int \sum_1^8 \vec{V}_1 \sum_1^8 \vec{R} \cdot \vec{M}_j \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8$$

remarquons que :

$$\int \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_i) \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8 = 0$$

car l'origine est prise au centre de gravité, soit :

$$\int (\vec{R} \cdot \vec{M}_1) a_1^2 d\tau_1 + \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_3) b_3^2 d\tau_3 + \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_5) c_5^2 d\tau_5 + \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_7) d_7^2 d\tau_7 = 0$$

On montre facilement que :

$$\begin{aligned} & \int \vec{V}_1 \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_j) \phi_0 A \phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_8 \\ &= \int \vec{V}_1 (\vec{R} \cdot \vec{M}_1) a_1^2 d\tau_1 + \int \vec{V}_1 a_1^2 d\tau_1 \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_2) a_2^2 d\tau_2 \\ &+ \left[2 \int \vec{V}_1 a_1^2 d\tau_1 \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_3) b_3^2 d\tau_3 - \int \vec{V}_1 a_1 b_1 d\tau_1 \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_3) a_3 b_3 d\tau \right] \end{aligned}$$

+ termes analogues obtenus en remplaçant b par c puis par d. Cette expression se simplifie en faisant apparaître la quantité $\int \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_i) \phi_0 A \phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_8$:

$$\begin{aligned} & \int \vec{V}_1 \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_j) \phi_0 A \phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_8 \\ &= \int \vec{V} (\vec{R} \cdot \vec{M}) a^2 d\tau - \int \vec{V} a^2 d\tau \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}) a^2 d\tau \\ &- \int \vec{V} a b d\tau \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}) a b d\tau + \text{termes analogues en ac et ad.} \end{aligned}$$

En faisant de nouveau le même genre de calcul on montre que :

$$\begin{aligned} & \int \sum_1^2 \vec{V}_i \sum_1^8 (\vec{R} \cdot \vec{M}_j) \phi_0^2 d\tau_1 \dots d\tau_8 \\ &= 2 \int \vec{V}_1 (\vec{R} \cdot \vec{M}_1) a_1^2 d\tau_1 - 2 \int \vec{V}_1 a_1^2 d\tau_1 \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}_2) a_2^2 d\tau_2 \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \vec{E}_a = \vec{R} + 4 e\lambda \left[\int \vec{V} (\vec{R} \cdot \vec{M}) b^2 d\tau - \int \vec{V} b^2 d\tau \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}) b^2 d\tau \right] \\ + \text{analogue en c et d} \end{aligned}$$

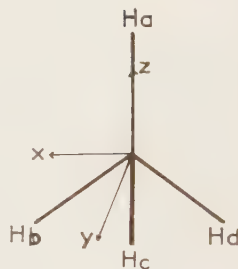
$$- 8 e \lambda \left[\int \vec{V} \, ab d\tau \cdot \int (\vec{R} \cdot \vec{M}) \, ab d\tau \right]$$

+ analogue en ac et ad

Soit $\check{B}$ l'opérateur de rotation de $(+\frac{2\pi}{3})$ autour de l'axe Oz ; Ha et Hb sont dans le plan xoz.

En utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{A} &= \check{B} \vec{A} \\ \vec{M}_c &= \check{B} \vec{M}_b \\ \vec{M}_d &= \check{B} \vec{M}_b \\ \vec{R} \cdot \vec{M}_c &= \vec{R} \check{B} \vec{M}_b\end{aligned}$$



et en appelant xyz les coordonnées d'un électron, le calcul des composantes de $\vec{E}_a$ se simplifie, et finalement on arrive à :

$$\begin{aligned}E_{a_x} &= R_x + 4 e \lambda R_x \left\langle \frac{1}{\eta^3} \left(\frac{3}{2} x^2 + \frac{3}{2} y^2 - 2x \sin D \right) \right\rangle_b \\ &- 12 e \lambda R_x \left[\langle x \rangle_{ab} \cdot \left\langle \frac{x}{\eta^3} \right\rangle_{ab} + \langle x \rangle_{cd} \cdot \left\langle \frac{x}{\eta^3} \right\rangle_{cd} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_{a_z} &= R_z + 4 e \lambda R_z \left\langle \frac{z - A}{\eta^3} (3z - 4 \cos D) \right\rangle_b \\ &- 24 e \lambda R_z \left[\langle z \rangle_{ab} \cdot \left\langle \frac{z - A}{\eta^3} \right\rangle_{ab} + \langle z \rangle_{cd} \cdot \left\langle \frac{z - A}{\eta^3} \right\rangle_{cd} \right]\end{aligned}$$

4- Résultat numérique et discussion :

- Les applications numériques ont été faites sur ordinateur 1130.

Nous avons effectué le calcul en prenant comme orbitale localisée C-H une fonction proposée par NESBET (59).

$$\begin{aligned}
a = & -0,12185 \exp(-2,4624 r^2) + 1,11361 r^2 \exp(-1,93365 r^2) \\
& + 0,18169 r^2 \exp(-0,50613 r^2) + 0,21385 z \exp(-0,17976 r^2) \\
& + 1,71492 z \exp(-1,2121 r^2) + 0,47023 \exp(-0,28294 r_a^2) \\
& + 0,047023 \left[\exp(-0,28294 r_b^2) + \exp(-0,28294 r_c^2) \right. \\
& \left. + \exp(-0,28294 r_d^2) \right]
\end{aligned}$$

expression dans laquelle :

r = distance de l'électron à l'atome de carbone

r_a, r_b, r_c et r_d = distance de l'électron à l'atome d'hydrogène a, b, c et d.

$$z = \vec{r} \cdot \frac{\vec{CH}_a}{CH_a}$$

Les coefficients numériques de l'orbitale du méthane ont été calculés par la méthode autocohérente.

Avec cette fonction d'onde, nous avons trouvé :

$$\alpha_{CH}^H = \alpha_{CH}^L \approx 0,53$$

soit :

$$\alpha_{CH_4} \approx 2,1 \text{ \AA}^3$$

valeur un peu inférieure à la valeur expérimentale : $2,5 \text{ \AA}^3$

Pour le champ électrique intervenant dans la formule de BUCKINGHAM (12) , nous avons calculé :

$$\overline{E_a^2} = 1,6 \overline{R^2}$$

ce qui est bien de l'ordre de grandeur prévu par le calcul dipolaire.

- Le calcul quantique que nous avons fait comporte plusieurs approximations :

a) Tout d'abord le choix de la fonction d'onde n'est certainement pas le meilleur possible. Mais pour ce calcul il est nécessaire d'utiliser une fonction d'onde localisée, et nombre de fonctions algébriques autocohérentes ne peuvent être bien localisées. Le fait d'obtenir une polarisabilité trop faible permet de penser que nous avons sous-évalué $\overline{E^2}$.

b) Le calcul de $\vec{F}$ nucléaire suppose que la polarisation atomique de la molécule est négligeable : c'est là un point délicat du calcul. On sait que la polarisation atomique est inférieure au dixième de la polarisation électronique. Donc, en première approximation, on peut la négliger tout en remarquant qu'on sous-évalue ainsi le champ.

5 - Conclusion

Le calcul quantique conduit donc sensiblement à la même valeur de $\overline{E^2}$ pour le méthane que le calcul dipolaire. Cela justifie l'approximation dipolaire. Le calcul n'est pas praticable pour d'autres molécules.

Le but de cette étude était de montrer qu'en général :

$$\begin{array}{ccc} \overline{E^2} & \neq & \overline{R^2} \\ \vec{E} & \neq & \vec{R} \end{array}$$

et que le champ $\vec{E}$ n'est même pas parallèle à $\vec{R}$ dans la plupart des cas.

Donc, même si les coefficients de la relation de BUCKINGHAM (12) étaient des constantes pour toutes les liaisons CH, les coefficients apparents dépendraient de la géométrie de la molécule.

Il est donc absolument nécessaire de les déduire expérimentalement, et tous les auteurs qui ont voulu vérifier les théories de l'effet de solvant en prenant la valeur de BUCKINGHAM ne pouvaient pas à priori les vérifier correctement.

THEORIES DE HOWARD ET LINDER

1- Modèle continu de HOWARD, LINDER et EMERSON (3)

Seul le déplacement chimique dû aux forces de dispersion est évalué.

Le calcul de $\overline{E^2}$ est fait à partir de l'énergie libre de dispersion W :

$$W = - \frac{1}{2} \alpha \overline{E^2}$$

Ce qui revient à considérer le modèle suivant : la matière entourant la molécule considérée crée au voisinage de celle-ci un champ uniforme E dont la moyenne quadratique est différente de zéro. Le soluté prend un moment induit :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

et une énergie potentielle

$$W = - \frac{1}{2} \alpha \overline{E^2}$$

Comme

$$\overline{E_z} = 0$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \delta_W &= - B \overline{E^2} \\ \delta_W &= 2 B \frac{W}{\alpha} \end{aligned}$$

Il ne nous semble pas certain que W représente l'énergie libre de la molécule étudiée : HOWARD l'affirme sans le justifier.

Or LINDER (15) a proposé un modèle continu pour le calcul de l'énergie de dispersion d'une molécule d'un corps en solution infiniment dilué dans un autre :

$$W = - \frac{1}{4} \overline{\mu}_2^2 g \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au solvant et au soluté.

ν est la fréquence d'absorption moyenne et g le facteur de réaction d'ONSAGER.

On peut écrire en définitive :

$$\delta_W = - \frac{1}{2} B \mu_2^2 \frac{g}{\alpha_2} \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$$

$$\overline{\mu}_2^2 = \frac{3}{2} h \nu_2 \alpha_2$$

Les auteurs calculent ν , soit en utilisant l'évaluation classique de LONDON :

$\nu = \frac{I}{h}$, I étant le potentiel d'ionisation de la molécule considérée ;

soit à l'aide de la susceptibilité magnétique molaire :

$$\nu = \frac{4\pi c^2}{Nh\alpha} \chi_m$$

2- Discussion du Modèle de HOWARD.

HOWARD, LINDER et EMERSON (3) ont étudié les solutions diluées de méthane et de cyclopentane dans divers solvants. Nous reproduisons ici leurs graphiques donnant le glissement chimique expérimental en fonction de $\overline{E}^2$ calculé (fig.5 et 6).

Les points sont assez bien alignés sur une droite, comme la théorie le prévoit, mais dans l'une et l'autre évaluation de $\overline{E^2}$, les droites ne passent pas par l'origine et il s'en faut de beaucoup. De plus, la pente n'est pas la même pour le méthane et pour le cyclopentane.

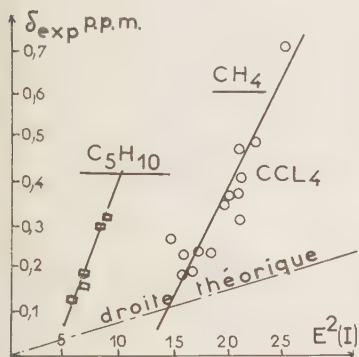


Figure 5

$\overline{E^2}$ est calculé à l'aide du potentiel d'ionisation I

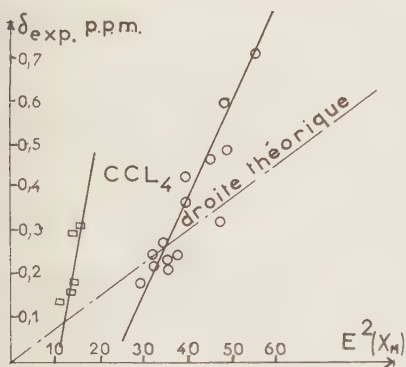


Figure 6

$\overline{E^2}$ est calculé à l'aide de X_M susceptibilité magnétique

En outre, l'évaluation de $\overline{E^2}$ passe du simple au double quand on utilise X_M au lieu de I. La droite théorique pour $\overline{E^2}$ (I) passe nettement en-dessous des points expérimentaux et il en est presque de même pour $\overline{E^2}$ (X_M). Sur la figure 6, nous voyons que si la formule de HOWARD permet de prévoir l'effet de solvant pour des carbures saturés (en utilisant X_M), elle ne donne qu'une valeur fortement inférieure pour le tétrachlorure de carbone.

Il n'est donc pas étonnant que la plupart des auteurs concluent à un comportement anormal de CCl_4 comme solvant.

Dans le cas d'un corps pur, la formule obtenue par LINDER (15) pour l'énergie libre de cohésion est :

$$W = - \frac{3}{16} h v_0 g \alpha$$

soit :

$$W = - \frac{1}{8} \overline{g \mu_0^2}$$

avec, par définition :

$$\overline{\mu_0^2} = \sum_k e^2 r_k^2$$

Or, pour un atome sphérique, la susceptibilité magnétique (10) est :

$$\chi = - \frac{e^2 N}{6 M_e C^2} \sum_k (r_k^2)$$

Donc, pour un atome sphérique il y a une relation de proportionnalité entre χ et $(\overline{\mu^2})$. Mais cette relation n'est plus valable pour une molécule. On ne peut donc l'utiliser pour calculer l'énergie de dispersion d'un liquide pur. D'ailleurs, par un calcul de cette sorte, on obtient, dans le cas des molécules ordinaires, une valeur de $(\overline{\mu^2})$ double de celle obtenue à partir du potentiel d'ionisation. Comme en remplaçant ΔE par I on majore déjà W , on n'a pas le droit d'effectuer les calculs de déplacement chimique de solvant en résonance magnétique nucléaire à partir de χ_M , contrairement à ce qui est fait par la plupart des auteurs.

Toutes ces remarques nous ont donc conduit à reprendre le calcul de l'énergie de cohésion proposé par LINDER. En effet il importe de savoir s'il s'agit d'une énergie ou d'une énergie libre et si on retrouve bien ainsi l'énergie de vaporisation expérimentale.

3- Rappel du Calcul de LINDER.

LINDER (15) assimile une molécule sphérique i à un oscillateur harmonique de fréquence ν_i . Dans un corps pur les molécules se perturbent mutuellement, suffisamment pour qu'il y ait une distribution de fréquences autour de la fréquence ν_0 de l'oscillateur dans le vide.

La molécule j voisine de la molécule i a une polarisabilité dynamique.

$$\alpha_j = \alpha \frac{\nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu_i^2}$$

Dans le liquide pur la molécule i est donc soumise à un champ de réaction $\vec{R}_i$:

$$\vec{R}_i = g_j \frac{\nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu_i^2} \vec{\mu}_i$$

si $\vec{\mu}_i$ est le moment dipolaire instantané de la molécule i . Elle a donc une énergie :

$$W_i = - \frac{1}{2} g_j \frac{\nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu_i^2} \mu_i^2$$

Pour obtenir l'énergie de dispersion du liquide pur il faut faire une moyenne sur les ν_i et les ν_j . Après quelques approximations, LINDER trouve pour un corps pur :

$$W = - \frac{3}{16} h \nu_0 g \alpha$$

Dans le cas d'un mélange le calcul est beaucoup plus compliqué (3). La formulation de LINDER n'est pas rigoureuse : en particulier le fait d'appliquer la théorie statistique à des fluctuations électroniques, qui ne représentent pas des fonctions d'état, est critiquable.

Nous reproduisons ci-dessous un tableau de valeurs données par LINDER (5)

Substance	Energie Libre de Cohésion Kcal/mole	Energie de Cohésion calculée Kcal/mole	Energie de Vaporisation Kcal/mole
C ₆ H ₆	5,32	6,61	7,39
C ₆ H ₁₂	4,36	5,41	7,30
CCl ₄	5,65	6,92	7,23
SnCl ₄	6,47	7,86	8,95

LINDER a effectué ce calcul en utilisant la relation

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} \alpha \Delta E$$

et non pas :

$$\overline{\mu^2} = f(x_M)$$

L'énergie de cohésion obtenue est toujours inférieure (parfois de 25%) à l'énergie de vaporisation. Or en remplaçant ΔE par le potentiel d'ionisation I il majore la valeur calculée.

D'autre part le calcul effectué ne correspond nullement au travail isotherme réversible d'introduction de la molécule considérée

dans le liquide. Il nous semble donc que l'assertion de LINDER (60) suivant laquelle le calcul précédent conduit à une énergie libre n'est pas fondée ; il s'agit d'une énergie (61) qui doit être comparée à l'énergie de vaporisation en précisant, en outre, que ce calcul ne tient évidemment pas compte des forces de répulsion entre les molécules, ce qui revient encore à supposer qu'il s'agit d'un liquide incompressible.

Il nous a donc semblé intéressant de reprendre le calcul de l'énergie de dispersion d'un liquide, avec l'espoir d'améliorer ainsi l'évaluation de $\overline{E^2}$ proposée par HOWARD.

CALCUL SEMI-EMPIRIQUE DE L'ENERGIE DE DISPERSION D'UN LIQUIDE

Le calcul de l'énergie d'interaction de deux molécules non polaires fait intervenir les moments dipolaires instantanés de ces molécules qui sont soumis à des fluctuations rapides. La difficulté des calculs de LINDER (15) tient au fait que la réponse du milieu est elle aussi fluctuante. Or les moments dipolaires fluctuants interviennent dans la théorie de la polarisabilité électrique. Nous avons donc essayé de faire un calcul purement classique ne tenant compte que de la polarisabilité statique des molécules (16).

1- Modèle proposé

a) Cas de deux molécules :

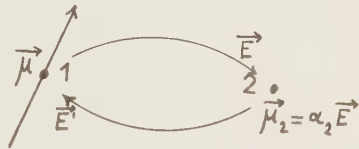
Considérons le moment instantané $\vec{\mu}$ de l'une des molécules, l'autre étant traitée comme un système polarisable de polarisabilité α .

La molécule 1 crée en 2 un champ électrique $\vec{E}$:

$$\vec{E} = - \frac{\vec{\mu}}{r^3} + 3 \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r}$$

qui polarise la molécule 2 :

$$\vec{\mu}_2 = \alpha \vec{E}$$



$\vec{\mu}_2$ crée en retour en 1 un champ électrique $\vec{E}'$:

$$\vec{E}' = + \frac{\alpha \vec{\mu}}{r^6} + 3 \alpha \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^8}$$

En prenant

$$W = - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{E}'$$

la molécule 1 a l'énergie :

$$W = - \frac{1}{2} \left[\alpha \frac{\mu^2}{r^6} + \frac{3\alpha}{r^8} \overline{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})^2} \right]$$

soit :

$$W = - \alpha \frac{\overline{\mu^2}}{r^6}$$

La moyenne quadratique du moment instantané peut être exprimée en fonction de la polarisabilité statique α et de l'énergie ΔE de la transition supposée unique à partir de l'état fondamental de la molécule :

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} \alpha \Delta E$$

d'où

$$W = - \frac{3}{2} \alpha^2 \frac{\Delta E}{r^6}$$

Or le calcul quantique donne la même expression, mais avec un coefficient 1/2 en plus :

$$W_0 = - \frac{3}{4} \alpha^2 \frac{\Delta E}{r^6}$$

Nous nous bornons à constater l'existence de ce coefficient 1/2, dû probablement à la méthode très conventionnelle de ce calcul, dont l'intérêt est d'être transposable exactement dans le cas d'un liquide.

b) Cas d'un liquide pur :

Nous allons procéder de la même manière : nous cherchons le champ subi par la molécule considérée du fait de la polarisation des autres molécules. Nous calculerons :

$$W = - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

et considérons que ce résultat doit être deux fois trop élevé car ce sont des forces de même nature qui entrent en jeu dans les deux cas.

Nous supposons que le dipôle oscillant $\vec{\mu}$ est enrobé dans un milieu polarisable continu. Il subit alors un champ de réaction :

$$\vec{R} = g\vec{\mu}$$

Le dipôle instantané $\vec{\mu}$ est fluctuant ; il convient donc de prendre :

$$g = 2 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \frac{1}{a^3}$$

Donc :

$$W(t) = + \frac{1}{2} \left(- \frac{1}{2} \vec{R} \cdot \vec{\mu} \right)$$

$$W = - \frac{1}{4} g \overline{\mu^2}$$

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} \alpha \Delta E$$

$$g\alpha = 2 \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

D'où en définitive :

$$W = - \frac{3}{4} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \Delta E \quad (V, 1)$$

Notons que ce raisonnement est rigoureux pour les interactions additives, c'est-à-dire pour les interactions bi-moléculaires.

Mais dans le facteur de réaction g interviennent aussi des interactions d'ordre supérieur à 2 qui ne sont pas additives et pour lesquelles on ne sait pas si le coefficient $1/2$ est valable : c'est le point délicat de ce calcul.

2- Liquides purs :

Nous avons vu que, dans le cas d'un liquide non polaire, W doit être comparée à l'énergie molaire de vaporisation U ; toujours dans l'hypothèse d'un liquide incompressible.

$$U - L - RT$$

a) Liquides non polaires :

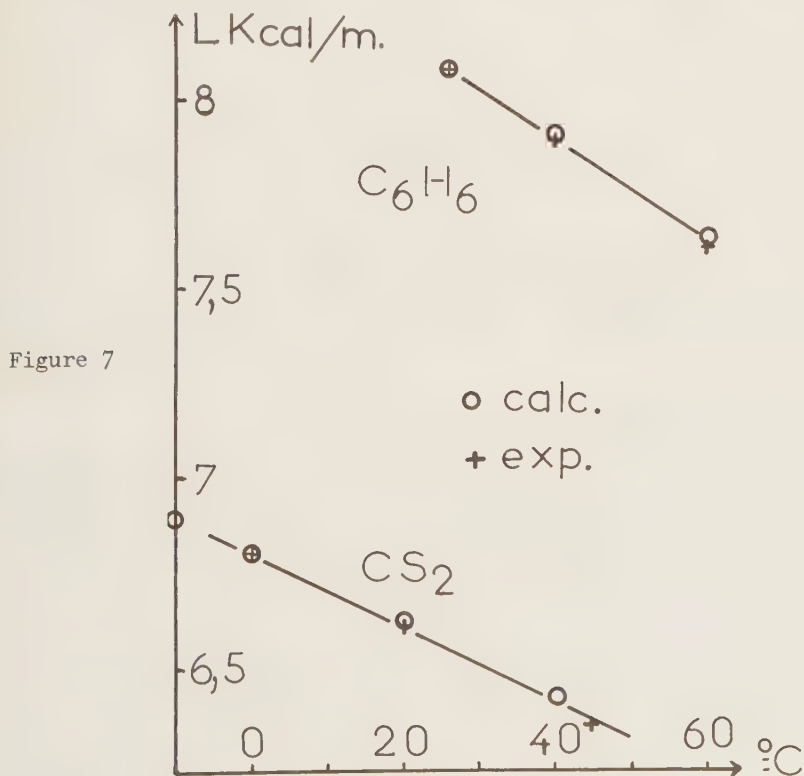
L'énergie ΔE de la transition principale est certainement inférieure au potentiel d'ionisation I de la molécule, mais n'est pas connue pour la plupart des corps. En effet, la transition de force d'oscillation voisine de 1 à laquelle elle correspond, est généralement comprise entre $0,100 \mu$ et $0,200 \mu$, soit dans un domaine difficilement atteint par les spectrographes Ultra-Violet.

Nous avons donc commencé par calculer ΔE à partir de U pour un certain nombre de corps non polaires :

: Substance	: H Kcal/mole	: ΔE_{ev}	: $\lambda_{calculé}$	: I_{ev}
: CCl_4	: 7,79	: 7,2	: 0,173	: 11,47
: C_6H_6	: 8,08	: 6,6	: 0,189	: 9,25
: nC_5H_{12}	: 6,5	: 8,7	: 0,143	: 10,37
: C_6H_{12}	: 7,9	: 8,3	: 0,151	: 9,88

Nous voyons que ΔE calculé est toujours inférieur à I . Les longueurs d'onde correspondant à la transition principale sont bien de l'ordre de grandeur attendu. D'autre part, si pour les carbures saturés ΔE est voisin de I , il n'en est pas de même pour les autres corps étudiés. Donc le fait de remplacer ΔE par I est une approximation valable pour les carbures saturés mais pas dans les autres cas. Pour CCl_4 par exemple on ferait ainsi une erreur de 40 % sur l'énergie de vaporisation.

Nous avons trouvé une relation liant l'énergie de dispersion d'un liquide pur à l'indice de réfraction de celui-ci. Si le calcul est exact, on doit pouvoir calculer ainsi la variation de la chaleur de vaporisation avec la température. Nous avons donc calculé ΔE à partir de l'énergie de vaporisation à une température, et connaissant l'indice de réfraction à différentes températures, calculé la chaleur de vaporisation (figure 7).



Pour le benzène et pour le sulfure de carbone, la courbe calculée est très voisine de la courbe expérimentale. Ce bon accord est une justification du calcul fait.

b) Liquides purs polaires :

Pour une molécule de moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ l'énergie molaire de vaporisation est égale à la somme de l'énergie de dispersion W , de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle (DEBYE) et dipôle-dipôle induit (KEESOM) (62).

$$L - RT = W + \frac{1}{2} \epsilon \frac{\mu^2}{1 - g\alpha}$$

Or l'acétone absorbe à 0,150 μ par une transition de force voisine de l'unité. Nous calculons :

$$W = 4,9 \text{ Kcal/mole}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\epsilon \mu^2}{1 - g\alpha} = 2,4 \text{ Kcal/mole}$$

$$W + \frac{1}{2} \frac{\epsilon \mu^2}{1 - g\alpha} = 7,3 \text{ Kcal/mole}$$

en excellent accord avec la valeur expérimentale :

$$U = L - RT = 7,1 \text{ Kcal/mole}$$

3- Chaleurs de mélange

Dans le cas d'une solution qui suit la loi de CLAUSIUS-MOSSOTTI, c'est-à-dire qui ne présente pas d'ordre local, l'énergie d'interaction d'une molécule du corps i avec le milieu s'écrit encore :

$$W_i = - \frac{3}{4} \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \frac{\Delta E_i}{N}$$

et l'énergie de cohésion d'une mole de solution est :

$$W = - \frac{3}{4} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \sum_i x_i \Delta E_i$$

expression dans laquelle x_i est la fraction molaire du corps i

Si la solution était idéale, l'énergie aurait pour valeur :

$$W_0 = - \frac{3}{4} \sum_i x_i \frac{(n_i^2 - 1)^2}{(2n_i^2 + 1)(n_i^2 + 2)} \Delta E_i$$

La chaleur de mélange par mole est donc :

$$W_{\text{mel}} = - \frac{3}{4} \sum_i \left[\frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} - \frac{(n_i^2 - 1)^2}{(2n_i^2 + 1)(n_i^2 + 2)} \right] x_i \Delta E_i$$

Nous avons calculé les chaleurs de mélange de diverses solutions binaires de corps non polaires, et comparé avec les valeurs expérimentales données par TIMMERMANS (63).

Le système benzène-tétrachlorure de carbone est bien représenté par la formule ci-dessus dans tout le domaine de concentrations (figure 8).

Pour des solutions équimolaires nous avons, les chaleurs étant en calories par mole :

CORPS ETUDIES	W Cal	W exp Cal
Heptane - Hexane	- 7	- 11
Cyclohexane -Tetrachlorure de C	+ 35	+ 42
n-Hexane - Cyclohexane	- 48	- 53
Cyclohexane - Benzène	- 120	- 195

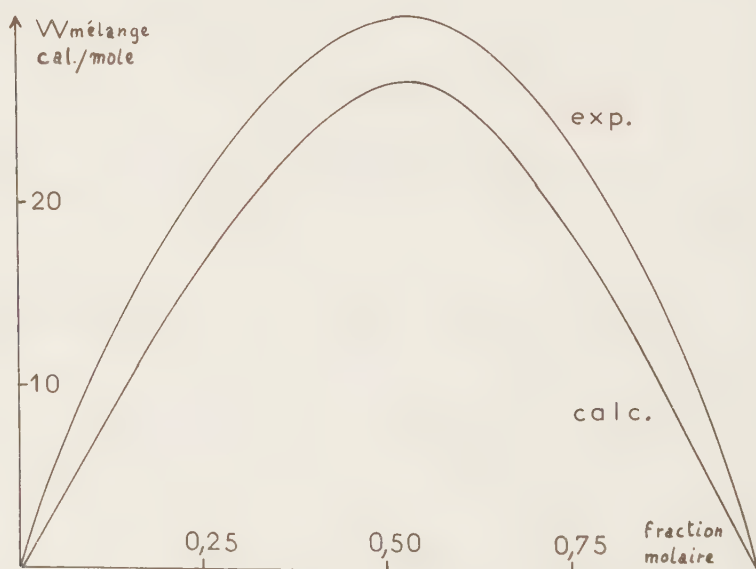


Figure 8 : chaleur de mélange pour C_6H_6/CCl_4

On peut donc considérer que cette évaluation de l'énergie de cohésion d'un liquide rend compte des phénomènes expérimentaux. Il est à noter que le calcul est fort sensible à la précision avec laquelle on connaît la chaleur de vaporisation des corps purs : il n'est donc pas étonnant qu'on ne retrouve pas exactement les valeurs expérimentales.

4- Choix de ΔE

Il convient de souligner une différence entre notre calcul et celui de LINDER (15).

- Pour calculer l'énergie moyenne d'une molécule, LINDER évalue l'énergie de dispersion $W(t)$ à un instant donné et fait la moyenne dans le temps, ce qui le conduit à un calcul très compliqué (en particulier pour les mélanges).

- Quant à nous, nous calculons l'énergie $W(t)$ d'une molécule, et nous faisons la moyenne sur toutes les configurations.

$$W = \langle W(t) \rangle_{\text{configurations}}$$

$$\langle g\mu^2 \rangle_{\text{configurations}} = \overline{g\mu^2}$$

expressions dans laquelle g est le facteur de réaction à haute fréquence, et $\overline{\mu^2}$ la moyenne quadratique du moment électronique de la molécule dans le milieu

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} (\alpha \Delta E)_{\text{solution}}$$

Or :

$$\alpha_{\text{solution}} = \alpha_{\text{molécule isolée}}$$

donc :

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} \alpha (\Delta E)_{\text{solution}}$$

La variation $\alpha \Delta E$ avec le solvant a été étudiée théoriquement par LIPTAY (64). Pour une molécule non polaire, la longueur d'onde d'absorption principale est pratiquement insensible au solvant. On peut donc prendre le ΔE relatif au corps pur. Pour les corps polaires, la variation $\alpha \Delta E$ avec le solvant dépend surtout du moment dipolaire de la molécule dans l'état excité. Ainsi, la transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'acétone correspond à une diminution du moment dipolaire de l'acétone et par conséquent, ΔE dépend du solvant. Mais c'est la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui est de force d'oscillation voisine de l'unité et dans ce cas il n'y a pas de modification du moment électrique. Donc pour l'acétone ΔE est encore une constante.

Pour calculer la chaleur de vaporisation d'un corps pur il faut connaître ΔE . Nous avons vu que l'utilisation du potentiel d'ionisation est une approximation qui peut être assez grossière dans certains cas.

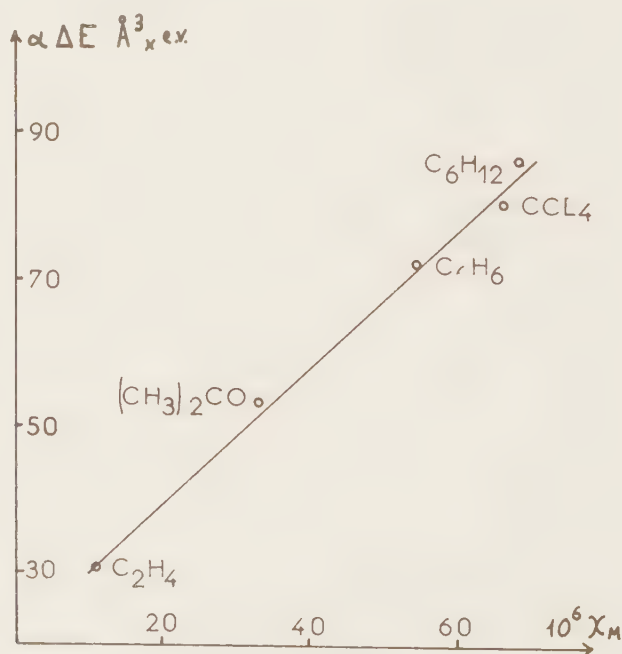


Figure 9

Sur la figure 9 nous avons porté $\alpha \Delta E$ en fonction de x_M , la susceptibilité magnétique molaire, pour un certain nombre de corps. ΔE a été calculée à partir de données spectroscopiques ou de la chaleur de vaporisation. Il existe une très bonne corrélation linéaire entre les différents points. Nous remarquons cependant que la droite ne passe pas par l'origine : nous vérifions ainsi que la relation de proportionnalité préconisée par LINDER n'est pas valable pour les molécules.

Cette méthode ne peut prétendre donner ΔE avec une grande précision, mais elle permet d'obtenir une valeur tout à fait raisonnable.

La formule proposée pour le calcul de l'énergie de dispersion d'un liquide semble donner de bons résultats. Mais elle ne diffère de celle de LINDER que par un coefficient numérique, si bien qu'on ne peut espérer améliorer sensiblement le calcul des effets de solvant en RMN.

Ainsi le calcul des effets de VAN DER WAALS sur le déplacement chimique des raies de RMN a-t-il été repris complètement.

NOUVELLE EVALUATION DES EFFETS DE SOLVANT

Le champ électrique subi par la molécule de soluté peut être dû aux moments électriques instantanés et permanents ou au moment quadropolaire permanent du solvant. Nous ne nous sommes intéressés qu'aux molécules n'ayant pas de moment quadropolaire.

Nous étudierons successivement les différentes composantes de l'effet de solvant.

1- Effet de dispersion

Ce sont les interactions dipôle instantané-dipôle instantané.

a) Nous proposons (17) donc le modèle suivant pour calculer les effets de VAN DER WAALS :

La molécule supposée non polaire est au centre d'une cavité d'ONSAGER. A un instant donné, les fluctuations de la distribution électronique lui communiquent un moment instantané $\vec{\mu}$. Sous son action le milieu se polarise et crée un champ de réaction $\vec{R}$ uniforme à l'intérieur de la cavité :

$$\vec{R} = g\vec{\mu}$$

or :

$$\begin{aligned}\overline{\vec{R}} &= g\overline{\vec{\mu}} = 0 \\ \overline{R^2} &= g^2\overline{\mu^2} \neq 0\end{aligned}$$

Nous avons vu qu'on peut écrire :

$$\overline{\mu^2} = \frac{3}{2} \alpha \Delta E$$

relation dans laquelle α est la polarisabilité du soluté et ΔE l'énergie de la transition principale (de force d'oscillation voisine de l'unité) dans l'ultra-violet :

$$\overline{R^2} = \frac{3}{2} (g\alpha)^2 \frac{\Delta E}{\alpha}$$

BARRIOL (65) a montré que dans une solution non associée on a encore :

$$g\alpha = 2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{\epsilon - 1}{2 \epsilon + 2}$$

Or le dipôle $\vec{\mu}$ est fluctuant : il faut donc prendre $\epsilon = n^2$ soit :

$$g\alpha = 2 \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)}$$

et par conséquent :

$$\overline{R^2} = 6 \frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)^2} \left(\frac{\Delta E}{\alpha} \right)_{\text{soluté}}$$

Il s'agit ici du champ subi par la molécule de soluté supposée ponctuelle. En fait, la molécule n'est pas ponctuelle et le champ subi par un atome particulier n'est pas le même (14,56). En effet, sous l'action du champ de réaction, la molécule de soluté se polarise et crée au voisinage de l'atome considéré un champ proportionnel au champ de réaction, le facteur de proportionnalité dépendant de la géométrie de la molécule.

$$\overline{E_H^2} = k \overline{R^2}$$

donc en définitive :

$$\delta_W = - 6 B \frac{k (n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)^2} \frac{\Delta E}{\alpha} \quad (\text{VI}, 1)$$

Nous avons repris l'étude de l'effet de solvant sur le méthane avec les données de HOWARD (3).

Sur la figure 10, nous avons porté $(\delta_s - \delta_g)$ en fonction de $\frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2(2n^2 + 2)^2}$

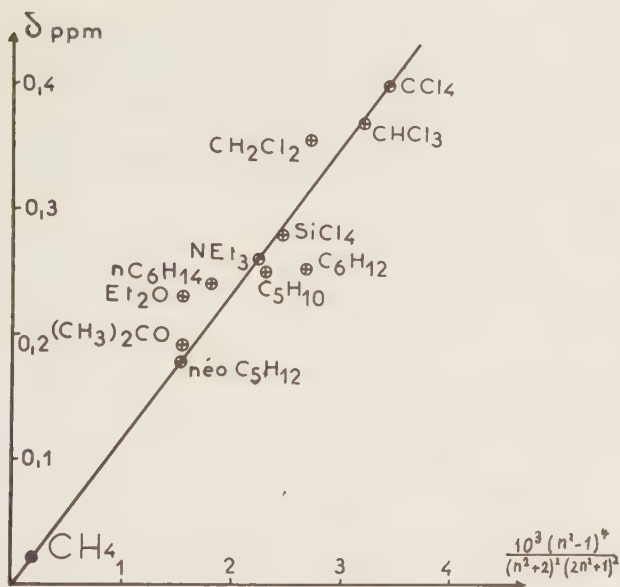


Figure 10

Nous remarquons que les points représentant des molécules sphériques sont parfaitement alignés avec l'origine (néopentane, NEt_3 , SiCl_4 , CCl_4). Il est donc raisonnable de penser que s'il y a une certaine dispersion autour de la droite passant par ces points, cela est dû soit à une mauvaise correction de susceptibilité magnétique, soit à un effet d'orientation particulière.

Pour le méthane, en prenant $\Delta E = 12 \text{ eV}$, nous trouvons expérimentalement : $k.B = 2,5$. Or nous avons calculé $k = 1,8$ pour le méthane (14), en plaçant un doublet induit sur la liaison C-H à $0,5 \text{ \AA}$ de l'atome de carbone.

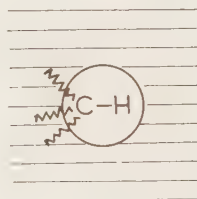
b) - Dans le modèle précédent, nous calculons le champ électrique subi par la molécule toute entière, puis nous remontons au champ qui existe au niveau de la liaison CH, car c'est à ce champ-là que s'applique la formule de BUCKINGHAM. On peut donc procéder plus

directement et dire que seule la liaison CH étudiée a un moment instantané $\vec{\mu}_0$. Le reste de la molécule est alors assimilé aux molécules de solvant et se trouve polarisé par le moment

La liaison CH est dans une cavité d'ONSAGER et subit un champ de réaction uniforme $\vec{R}_0$

$$\vec{R}_0 = \epsilon_0 \vec{\mu}_0$$

$$\vec{R}_0^2 = \epsilon_0^2 \mu_0^2 = \frac{3}{2} (\epsilon_0 \alpha_0)^2 \frac{\Delta E}{\alpha_0}$$



α_0 est la polarisabilité électrique de la liaison CH.

$$\epsilon_0 \alpha_0 = 2 \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)}$$

$$\mu_0^2 = \frac{3}{2} \alpha_0 \Delta E_0$$

et :

$$\delta_W = - 6 B \frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)^2} \frac{\Delta E_0}{\alpha_0}$$

soit :

$$\delta_W = - k \frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)^2} \quad (VI, 2)$$

On aboutit donc ainsi à la même dépendance de n^2 que précédemment (VI, 2), mais cette fois il n'y a plus lieu de faire intervenir la relation entre $\vec{E}^2$ et $\vec{R}^2$ et on voit que tous les corps auront des coefficients assez voisins les uns des autres.

c) - L'indice de réfraction est fonction de la température. Par conséquent, la formule (VI, 2) doit également donner le déplacement

chimique d'un corps à une température quelconque, s'il n'y a pas de modification d'un éventuel équilibre conformationnel. GORDON (66) a étudié à -105°C le déplacement chimique du méthane liquide par rapport au méthane gazeux. La masse spécifique du liquide nous a permis de calculer par la formule de CLAUSIUS MOSSOTTI l'indice de réfraction correspondant. Sur la figure 10 le point représentatif du méthane liquide à -105°C est situé sur la droite définie précédemment : la formule (VI, 2) est donc encore vérifiée à cette température.

d) - L'établissement de la formule (VI, 2) ne suppose rien quant à la composition de la solution. Or, on sait que l'effet de dispersion sur le déplacement chimique dépend linéairement de la fraction molaire des divers constituants d'une solution. On vérifie bien sur la figure 11 que δ_W calculé suit une loi similaire puisque la quantité $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ varie linéairement en fonction de la composition du mélange.

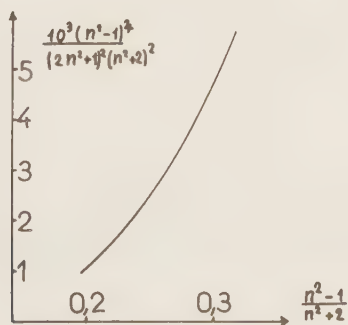


Figure 11

2- Molécule non polaire dans un solvant polaire.

Les molécules polaires exercent sur la molécule étudiée un champ fluctuant dont la moyenne est nulle ; mais la moyenne quadratique ne l'est pas. RAYNES (13) a donné l'expression de cette perturbation

tion dans le cas des gaz.

Pour les liquides, nous ne savons pas la calculer avec précision, mais nous nous proposons de l'évaluer à l'aide du modèle suivant. Le champ subi par la molécule non polaire est dû principalement à ses Z voisins immédiats.

$$\vec{E}_1 = \sum_1^Z \left(\frac{\vec{m}_i}{r_i^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^5} \right)$$

Le calcul rigoureux de $\overline{E^2}$ est difficile à effectuer. Cependant en première approximation, on peut considérer que les orientations des dipôles sont indépendantes les unes des autres. Dans cette hypothèse

$$\overline{E_1^2} = \sum_1^Z \left[\frac{\vec{m}_i}{r_i^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i}{r_i^5} \right]^2$$

$$\overline{E_1^2} = 2 \left[\sum_1^Z \frac{m_i^2}{r_i^6} \right]$$

Or les voisins immédiats sont tous à la même distance r de la molécule étudiée si bien que :

$$\overline{E_1^2} = \frac{2 \left(\sum_1^Z m_i^2 \right)}{r^6} = \frac{2 \overline{M^2}}{r^6}$$

La moyenne quadratique $\overline{M^2}$ du moment des Z voisins est calculée par la formule de FROCHLICH (67). Là encore il y a une approximation car la formule de FROCHLICH est établie pour une sphère plus importante :

$$\overline{M^2} = kT \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{4\pi\epsilon} \frac{4\pi}{3} \cdot 27 a^3$$

a = rayon de cavité d'une molécule

k = constante de BOLTZMANN

La distance r de deux molécules peut être évaluée en

admettant que l'empilement des molécules est compact (cube à faces centrées) : N représente le nombre de molécules par unité de volume :

$$\frac{Nr^3}{\sqrt{2}} = 1$$

d'où
$$\frac{4\pi}{3} Na^3 = 1$$

$$\frac{r^3}{a^3} = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3}$$

et en définitive :

$$\overline{E_1^2} = \frac{81}{16\pi^2} kT \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon} \frac{1}{a^3} \quad (\text{VI}, 3)$$

soit par exemple :

$\overline{E_1^2}$	= 3,1	10 ¹⁰	ues	egs	pour l'acétone
	0,4	10 ¹⁰	"	"	pour l'éther diéthylique
	0,49	10 ¹⁰	"	"	pour le chloroforme

Au chapitre III, nous avons montré que le champ intervenant dans la formule de BUCKINGHAM (12) n'est pas le champ subi par la molécule toute entière :

$$\overline{E_H^2} = k \cdot \overline{E_1^2}$$

$$\delta = - B \cdot k \cdot \overline{E_1^2}$$

Il n'est donc pas possible de calculer à priori cet effet car la constante K n'est pas connue.

Ce calcul tient compte avec précision de la polarisabilité des dipôles permanents, mais ignore totalement la corrélation entre les orientations des différents dipôles. D'autre part, on ne peut espérer calculer $\overline{E_1^2}$ par une théorie continue car GREFFE et BARRIOL (61) ont récemment montré que le champ de réaction n'était probablement que la composante suivant la direction du dipôle d'un

champ fluctuant $\overline{E_1}$:

$$\begin{aligned}\vec{R} &\neq \vec{E_1} \\ \vec{R} &= \overline{\vec{E_1}} \\ R^2 &\leq E_1^2\end{aligned}$$

Le modèle proposé ici pour le calcul de l'effet des fluctuations d'orientation des dipôles permanents du solvant ne peut donc conduire qu'à des résultats qualitatifs.

3- Effet polaire

a) Une molécule possédant un moment électrique permanent polarise le milieu environnant et subit un champ électrique non nul.

$$\delta_E = -AE_z - BE^2$$

BUCKINGHAM (27) calcule le champ E_2 dans la direction de la liaison considérée en utilisant le modèle d'ONSAGER :

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon_1 - 1)(n_2^2 - 1)}{3(2\epsilon_1 + n_2^2)} \frac{\vec{\mu}_2}{\alpha_2}$$

l'indice 1 se référant au solvant et 2 au soluté.

b) Remarquons tout d'abord que dans la théorie d'ONSAGER :

$$\vec{R} = g\vec{m} = \frac{g\alpha_2}{1 - g\alpha_2} \frac{\vec{\mu}_2}{\alpha_2}$$

μ_2 = moment dipolaire dans le vide du soluté.

Or, puisqu'il s'agit ici d'une solution, on doit utiliser le résultat de BARRIOL (65) et prendre :

$$\frac{g\alpha}{1 - g\alpha} = \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)}$$

ϵ et n se rapportant à la solution étudiée.

$$\vec{R} = \frac{2}{3} \frac{(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{2\epsilon + n^2} \frac{\vec{\mu}_2}{\alpha_2}$$

Par conséquent, l'expression de $\vec{R}$ est légèrement différente de celle utilisée généralement.

c) Comme précédemment, il s'agit du champ de réaction subi par la molécule considérée comme ponctuelle. Un atome d'hydrogène particulier subit le champ $\vec{E}$ légèrement différent du fait des dipôles induits dans la molécule (voir chapitre III).

En général, le champ subi par un atome particulier n'est pas parallèle (14) au moment dipolaire de la molécule. Il n'est donc pas étonnant que les calculs d'effet polaire effectués jusqu'à présent donnent de mauvais résultats car trois types d'erreurs s'ajoutent:

- l'effet de dispersion généralement calculé n'est pas correct: donc l'effet polaire qui est égal à l'effet global du solvant diminué de l'effet de dispersion n'est pas connu exactement.
- le champ de réaction dépend de l'indice du milieu et non pas du soluté.
- la direction du champ au niveau d'un atome particulier n'est pas connue.

De plus, l'étude de l'effet polaire, en se rapportant à une référence intra-moléculaire ne semble pas être rigoureuse car deux atomes d'une même molécule ne subissent pas le même effet de dispersion; si cet effet est probablement négligeable pour des carbures saturés, il n'en est certainement pas de même pour une molécule polaire car le dipôle a une action différente suivant la position de l'atome par rapport à lui.

d) GREFFE et BARRIOL ont montré que le champ de réaction subi par une molécule n'est que la composante suivant la direction de son dipôle permanent, du champ total dû aux molécules voisines. Ce dernier est le champ électrique fluctuant que nous avons essayé de calculer au paragraphe 2. On minore la contribution des fluctuations d'orientation des dipôles en l'assimilant au champ de réaction.

Le calcul de l'effet polaire est donc effectué en utilisant la relation :

$$\delta_E = - A E_z$$

puisque le terme en :

$$- B E^2$$

est déjà compris dans le calcul fait au paragraphe 2 -

e) Pour le chloroforme, à cause de la symétrie axiale de la molécule, nous avons pu calculer (14) :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= 3,7 \vec{R} \\ \overline{E^2} &= 4,7 R^2 \end{aligned}$$

d'autre part, Mme SOUTY (74) a mesuré à 60 MC :

$$\overset{\text{pur}}{\delta_{\text{CHCl}_3}} - \delta_{\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}} = 12 \text{ c.p.s} = \delta_E + \delta_W$$

Avec notre évaluation des effets de VAN DER WAALS, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \delta_E &= 8,2 \text{ c.p.s.} \\ \delta_W &= 3 \text{ c.p.s.} \end{aligned}$$

soit :

$$(\delta_{\text{CHCl}_3} - \delta_{\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}})_{\text{calculé}} \approx 11,2 \text{ c.p.s.}$$

en excellent accord avec la valeur expérimentale. Notons que cet accord ne doit pas faire illusion : la méthode n'est probablement pas

aussi précise qu'il semble, ne serait-ce qu'à cause de la méconnaissance de la position exacte du doublet induit sur la liaison C-Cl , et surtout parce que le coefficient A de la relation de BUCKINGHAM a été pris égal à $2 \cdot 10^{-12}$ u.e.s. c.g.s.

Ainsi l'évaluation des effets polaires et de VAN DER WAALS sur le déplacement chimique semble satisfaisante. Aussi à l'aide de ce modèle, nous allons étudier plus en détail les effets de solvant sur quelques corps particuliers.

ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES SOLUTIONS

1- Conditions expérimentales -

Les solvants utilisés ont tous été distillés et séchés sur silicagel, alumine ou tamis moléculaire.

Les mesures ont été faites sur un spectromètre VARIAN A60. Nous avons pris chaque spectre plusieurs fois pour obtenir la meilleure résolution possible et le plus de précision sur la position des raies. L'étalonnage de l'enregistreur a été fait pour chaque mesure par la technique de la bande latérale.

Les déplacements chimiques sont repérés à l'aide d'une référence externe constituée par un capillaire fin rempli de la solution prise comme référence. Nous n'avons jamais utilisé la méthode de substitution des tubes. En effet, récemment, LUMBROSO et Coll. (68) ont montré que la distorsion des lignes de champ de l'aimant due à la différence de susceptibilité magnétique de l'échantillon et de la référence, engendre une erreur systématique non négligeable et difficilement calculable. Dans certains cas, pour obtenir des déplacements chimiques très précis, nous avons utilisé une référence interne, éliminant ainsi l'incertitude due à la correction de susceptibilité magnétique.

Pour les études en phase vapeur, le remplissage des tubes porte-échantillon a été effectué de la manière suivante : le tube de RMN contenant environ 0,25 cm³ de la substance à étudier, et éventuellement le capillaire de la référence externe sont scellés sur une station à vide : le liquide est pompé sous vide, et lorsqu'il ne reste qu'une

goutte de liquide on ferme le tube sous vide.

2- Mesures de susceptibilité magnétique -

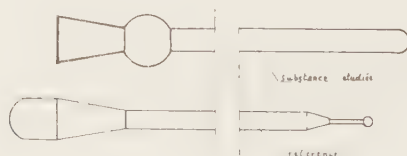
- Plusieurs méthodes ont été proposées pour mesurer la susceptibilité diamagnétique d'une solution par Résonance Magnétique Nucléaire (69,70,71).

- Récemment (72), on a proposé d'utiliser les bandes latérales dues à la présence d'un gros capillaire à l'intérieur du tube de R.M.N. Cette méthode semble intéressante, mais elle n'est pas encore complètement élaborée.

- Nous avons utilisé la méthode de la sphère de FREI et BERNSTEIN (69).

Notre dispositif, légèrement différent de celui de FREI et BERNSTEIN d'une part, et de VINCENT (73) d'autre part, est constitué comme suit : la substance de référence se trouve dans un capillaire au bout duquel est soufflée une sphère ; le tout est placé dans un tube classique de 5 mm de diamètre, de telle sorte que la sphère soit juste en-dessous du centre des bobines du récepteur. Le spectre de la référence comporte alors deux pics fins si la cellule est correctement soufflée. La différence de déplacement chimique des deux pics dépend linéairement de la susceptibilité volumique de la substance contenue dans le tube de R.M.N.

$$\delta_{\text{cyl}}(R) - \delta_{\text{sph}}(R) = \frac{2\pi}{3} \left[\chi_v(R) - \chi_v(S) \right] \text{ théoriquement}$$



En fait, on ne parvient jamais à avoir une sphère et un cylindre parfaits, si bien que le coefficient n'est pas $\frac{2\pi}{3}$

Chaque mesure a été faite plusieurs fois en dérèglant et réglant de nouveau le spectromètre car, comme VINCENT (73) l'a souligné le spectre est très sensible à un mauvais réglage. L'incertitude finale sur les susceptibilités magnétiques est de $0,003 \cdot 10^{-6}$ u.e.s.

Etude des solutions diluées de tétraméthylsilane -

L'étude des solutions très diluées de tétraméthylsilane a été faite en référence externe par rapport au cyclohexane (75).

Sur le graphique (12) , le déplacement chimique du TMS est porté en fonction de la quantité $\frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 1)^2(n^2 + 2)^2}$ pour différents solvants. Les points représentant les solutions dans le tétrachlorure de carbone, l'octane, l'heptane, l'hexane et le pentane normaux, ainsi que le TMS sont parfaitement alignés. Or, ils représentent l'échelle d'indice maximale que l'on puisse avoir. Avec ces corps, il ne peut y avoir que des interactions de dispersion - Notre évaluation de cet effet est donc satisfaisante.

La mesure du déplacement chimique des vapeurs de TMS par rapport au cyclohexane en référence externe (le même capillaire ayant servi pour toutes les mesures) a été faite également. Sur le graphique, le point représentatif est situé sur la droite précédemment définie . Donc, seuls les effets de dispersion sont responsables du déplacement chimique du TMS entre la phase vapeur et les solutions dans du CCl_4 , nC_8H_{18} , nC_7H_{16} , nC_6H_{14} , nC_5H_{12} et TMS .

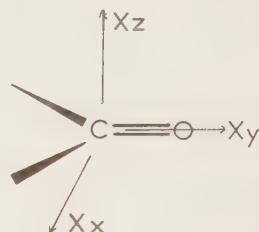
Par contre les solutions dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, le cyclohexane et le méthylcyclohexane ne suivent pas cette loi.

- Pour le cyclohexane et le méthylcyclohexane cela peut provenir, soit d'une mauvaise évaluation de l'effet de dispersion due à une forme rigide de la molécule, soit d'un effet d'anisotropie magnétique.

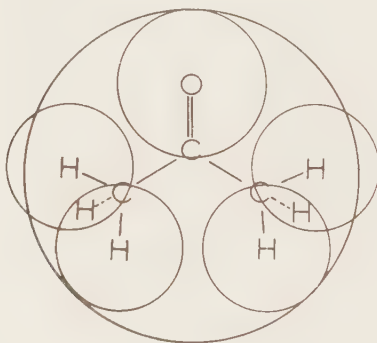
- L'écart concernant les solvants polaires est beaucoup plus facile à interpréter qualitativement. L'anisotropie magnétique joue très certainement un rôle, de même que la moyenne quadratique du champ électrique dû aux dipôles (effet 2 du chapitre précédent). Or pour l'acétone, la méthode de SCHUG (41) appliquée en posant :

$$\chi_x = \chi_y$$

$$\chi_z - \chi_x = 1,33 \cdot 10^{-29}$$



et en supposant la molécule inscrite dans un cylindre de $3 \text{ \AA}$ de rayon et de $1,8 \text{ \AA}$ de hauteur, conduit à : $\sigma_a = 0,1 \text{ p.p.m}$ pour l'acétone.



on peut considérer que cette valeur est une limite supérieure de σ_a car, en fait, la liaison $C = O$ n'est pas au centre du cylindre.

Après avoir effectué la correction de l'effet d'anisotropie présumée, l'écart à la droite définissant les forces de dispersion représente la variation de coefficient d'écran due aux fluctuations des dipôles permanents voisins. La formule (VI,3) permet alors de calculer la quantité $k \times B$, k et B étant définis par

$$E_H^2 = k E^2$$

$$\Delta\sigma = - A E_z - B E^2$$

Solvant	σ dû aux fluctuations des dipôles voisins	$k \times B$
Acétone	0,035 à 0,08	10^{-18} à $2,5 \cdot 10^{-18}$
Chloroforme	0,005 à 0,012	10^{-18} à $2,4 \cdot 10^{-18}$

Les valeurs de $k \times B$ ainsi obtenues sont tout à fait plausibles et confirment notre décomposition.

Les fluctuations d'orientation des dipôles électriques permanents de l'éther et du chloroforme créent sensiblement la même perturbation (VI,3). Or le point représentatif de l'éther est plus éloigné de la droite définissant l'effet de dispersion (figure 12) que ne l'est celui du chloroforme. Cet écart peut être attribué à un effet d'anisotropie, et on en déduit :

$$\sigma_a \approx - 0,025 \text{ p.p.m. pour l'éther}$$

Nous sommes donc conduits à poser que la moyenne quadratique du champ des dipôles environnants crée une perturbation non négligeable: elle ne peut être évaluée avec précision car les corps polaires ont en général une anisotropie magnétique dont l'effet est difficile à séparer du précédent.

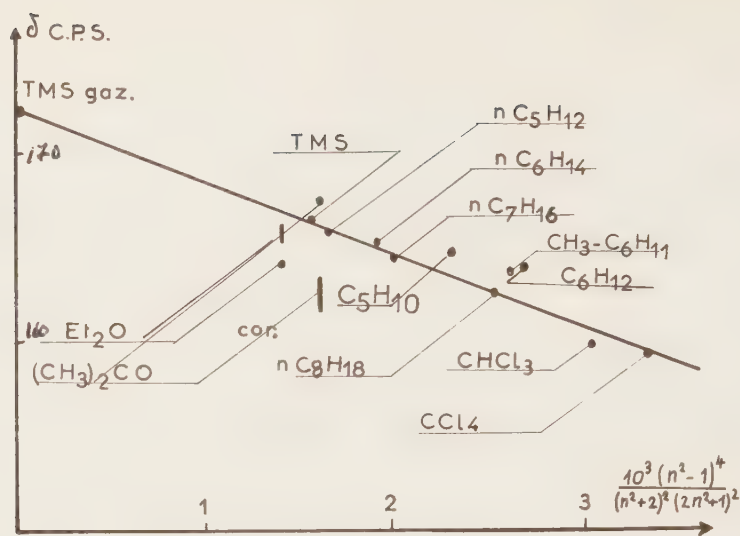


Figure 12

TMS/C₆H₁₂ externe

4 - Solutions diluées de cyclopentane

Elles présentent toutes les caractéristiques des solutions de tétraméthylsilane. Il faut noter cependant que l'extrapolation de la droite définie par les corps non polaires ne passe pas par le point représentatif du gaz. L'écart est de 0,05 p.p.m. (figure 13).

$$\delta_s = \delta_{\text{gaz}} + \frac{2\pi}{3} \chi_s + \delta_a + \delta_W + \delta_{E2} - 0,05 \text{ p.p.m.}$$

Nous ne connaissons pas encore l'origine de ce terme. Peut-être est-il dû à une modification du cycle ? Ce terme semble constant quelque soit le solvant.

Notons enfin que le point représentatif de l'acétone est à 0,05 ppm au dessus de la droite. Or la contribution $\delta_{\frac{E2}{2}}$ tend à abaisser le point au dessous de la droite. Cela permet de préciser l'importance de l'effet d'anisotropie de l'acétone pure.

$$0,05 \text{ p.p.m.} < \sigma_a \leq 0,1 \text{ p.p.m.}$$

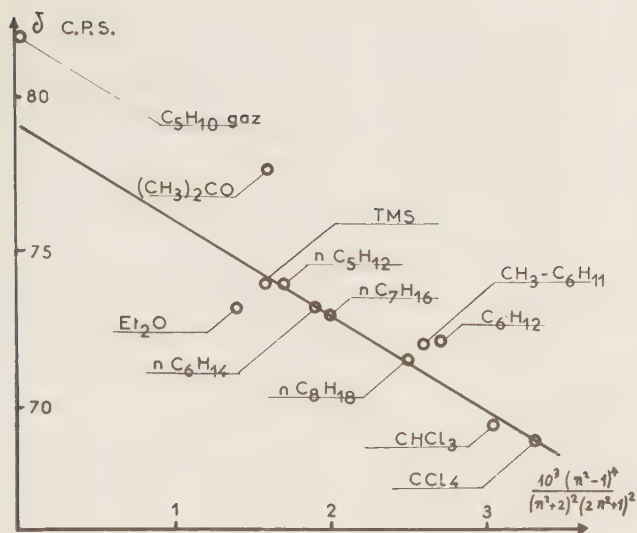


Figure 13 : C_5H_{10} / C_6H_{12} externe

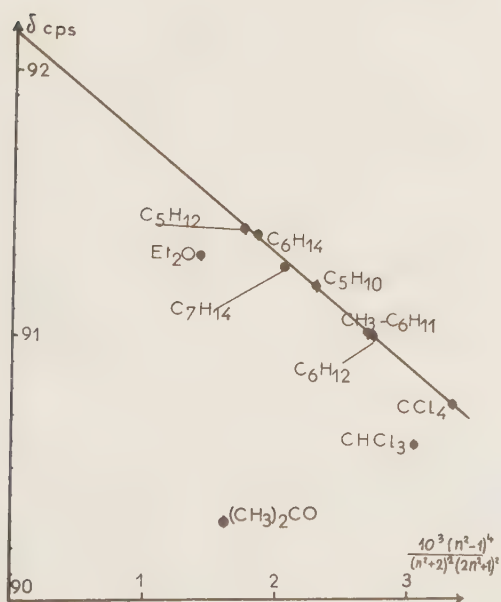
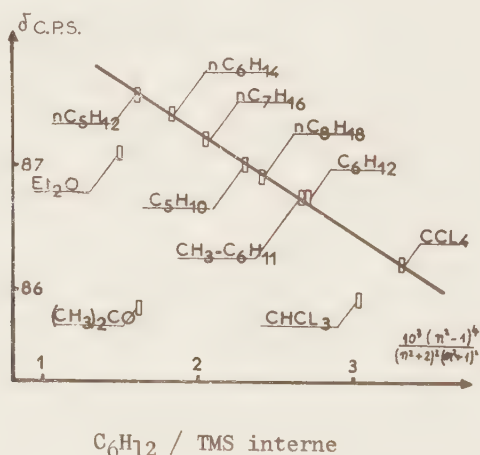


Figure 14 : C_5H_{10} / TMS interne

5- Etudes en référence interne de corps non polaires

L'étude du cyclopentane et cyclohexane, en solutions diluées a été reprise en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne. La précision des mesures est ainsi bien meilleure que précédemment car il n'y a plus d'incertitude due à la correction de susceptibilité magnétique.

Les points représentatifs du TMS, des carbures saturés normaux et du tetrachlorure de carbone sont alignés (figure 14). Mais, contrairement à ce qu'on observait en référence externe (figures 12 et 13), le cyclohexane, le cyclopentane et le méthylcyclohexane suivent cette même loi. Les écarts observés précédemment pour ces corps ne dépendaient que du solvant : ils étaient donc vraisemblablement dus à un effet d'anisotropie magnétique.

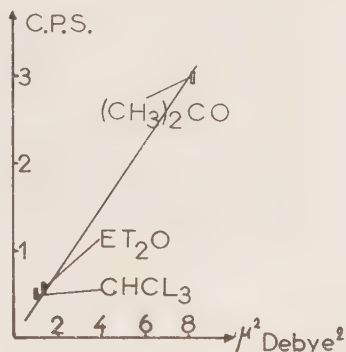


Le déplacement du soluté dans un solvant polaire, diminué de l'effet de dispersion est sensiblement proportionnel au carré du moment dipolaire du solvant (figure 15). Il est donc légitime de penser que cette quantité correspond à la perturbation due aux fluctuations d'orientation des dipôles permanents. L'effet d'anisotropie du solvant est indépendant du soluté pour les cas simples. De plus le calcul de la

contribution des forces de dispersion effectué en prenant $\epsilon=n^2$ semble correct. D'ailleurs cette même assertion permettait (chapitre 5) de retrouver l'énergie de vaporisation d'un corps polaire.

Figure 15 :

C_6H_{12}/TMS interne
écart à la droite
en fonction de μ^2



6- Soluté polaire

Nous avons étudié les solutions diluées d'acétone et d'ether diéthylique en référence externe par rapport au cyclopentane. Ainsi les effets d'anisotropie et de fluctuations d'orientation des dipôles permanents des molécules voisines sont presque complètement éliminés :

$$\delta(S) - \delta(R) \neq \delta_W(S) - \delta_W(R) + \delta_E(S)$$

l'indice S se rapportant à la substance étudiée et R la référence interne.

δ_E est calculé à partir du champ de réaction de la molécule :

$$\delta_E(S) = -k.A. \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \frac{\mu_S}{\alpha_S}$$

La variation de l'effet polaire dans différents solvants suit la même loi, à un facteur près pour tous les solutés. Sur la figure 16 nous

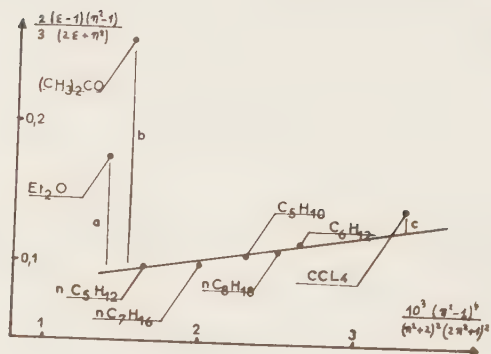


Figure 16

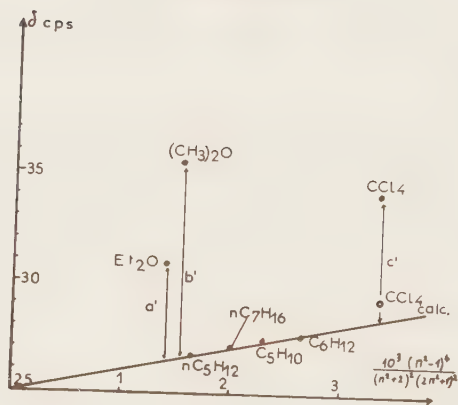


Figure 17 : Acétone

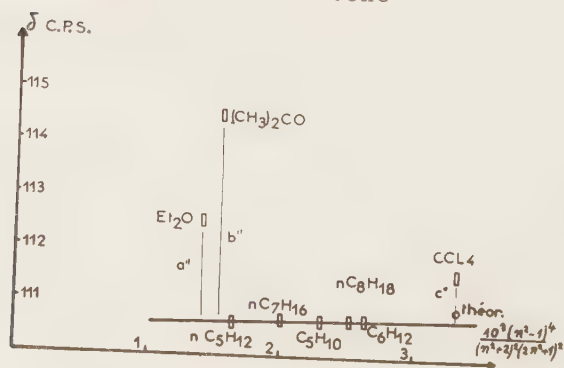


Figure 18 : Ether diéthylique

avons porté, pour différents solvants, la quantité : $\frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)}$
 en fonction de $\frac{(n^2 - 1)^4}{(2n^2 + 2)^2(n^2 + 2)^2}$

ϵ et n représentant respectivement la constante diélectrique et l'indice de réfraction d'un même corps. Les points représentatifs des solvants non polaires, CCl_4 excepté, sont alignés. Or δ_W suit une loi semblable, et on vérifie bien sur les figures 17 et 18 qu'il en est de même pour $\delta(S) - \delta(R)$. Les quantités a , b , c définies sur la figure 16 doivent donc être proportionnelles à a' b' c' et a'' b'' c'' (figure 17 et 18) si notre interprétation est correcte. On doit avoir par exemple :

$$k.A. \frac{\mu_S}{\alpha_S} \cdot a = a'$$

$$k.A. \frac{\mu_S}{\alpha_S} \cdot b = b'$$

Chaque point non aligné permet donc de calculer une valeur de $k \times A$ et si toutes les valeurs obtenues étaient égales cela signifierait que l'effet polaire rend parfaitement compte des résultats expérimentaux. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

:	:	Soluté = Acétone	:	Soluté = Ether	:
:	:	$k \times A$ u.e.s. c.g.s.:	:	$k \times A$ u.e.s. c.g.s.:	:
:Acétone	:	$3 \cdot 10^{-12}$	:	$2,9 \cdot 10^{-12}$	:
:	:		:		:
:Ether	:	$3 \cdot 10^{-12}$	:	$2,9 \cdot 10^{-12}$	:
:	:		:		:
:CCl ₄	:	$19 \cdot 10^{-12}$	:	$12 \cdot 10^{-12}$	:
:	:		:		:
:	:		:		:

Il semble que l'effet polaire permet d'interpréter correctement les glissements chimiques de l'ether et de l'acétone en solution dans l'ether ou l'acétone. Par contre il existe un effet supplémentaire dans le tetrachlorure de carbone.

Pour l'acétone nous avons évalué k par un calcul dipolaire du même type que celui présenté au chapitre III :

$$k \approx 0,6$$

Cette valeur conduit à

$$A \approx 5.10^{-12}$$

qui est de l'ordre de grandeur attendu.

7- Conclusion

Notre évaluation permet de calculer de manière satisfaisante l'effet des forces de dispersion sur le déplacement chimique du proton. La comparaison des études en références externe et interne permet de mettre en évidence un effet d'anisotropie dans le cas des cyclanes et l'effet des fluctuations d'orientation des dipoles pour les solvants polaires.

L'effet polaire est également correctement évalué. Cependant les solutions de corps polaire dans CCl_4 et les solutions de cyclohexane et de cyclopentane présentent des effets non encore identifiés.

Il nous semble donc exclu d'arriver à prévoir à priori un effet de solvant. Mais par contre, la Résonance Magnétique Nucléaire semble un outil de choix pour étudier les forces qui s'exercent sur une molécule en solution.

C O N C L U S I O N

Le présent travail est consacré aux problèmes posés par l'évaluation de l'effet de solvant en Résonance Magnétique Nucléaire. L'analyse de cet effet de solvant conduit à distinguer un terme d'anisotropie des molécules de solvant et diverses interactions entre le proton étudié et l'entourage représentées chacune par un champ électrique. L'évaluation de l'effet est alors fondée sur une relation de BUCKINGHAM reliant le déplacement chimique à l'intensité du champ électrique subi par le proton.

Dans une première partie de notre travail, nous montrons qu'il n'est pas possible de représenter les résultats de l'expérience en attribuant des coefficients constants à la relation de BUCKINGHAM. Une des raisons en est que le champ agissant effectivement sur un proton donné peut différer sensiblement du champ moyen exercé sur la molécule dont il fait partie. La distribution électronique des diverses parties de la molécule est en effet modifiée par la polarisation due au champ électrique appliqué, créant ainsi une distribution de champs internes aux différents points de la molécule. Nous sommes ainsi conduit à introduire pour chacun des protons d'une molécule donnée un facteur de forme que nous calculons dans le cas du méthane et du chloroforme ; nous retrouvons le même ordre de grandeur par un calcul quantique approché dans le cas du méthane.

L'application de la relation de BUCKINGHAM exige l'évaluation du champ électrique subi par la molécule porteuse du proton étudié. Dans le cas d'un soluté non polaire, une théorie de HOWARD et Coll. considère ce champ électrique comme lié aux interactions de LONDON entre la molécule de soluté et le solvant, et ce calcul est fondé sur une expression de l'énergie de solvation. Nous considérons

que d'une part la représentation des faits expérimentaux ainsi obtenue n'est pas satisfaisante et que d'autre part elle conduit à attribuer à l'énergie de solvation introduite le caractère d'une énergie libre, ce qui ne nous paraît pas justifié, ni du point de vue théorique, ni du point de vue de l'accord avec les données thermodynamiques.

Nous avons proposé une méthode différente d'évaluation de l'interaction de dispersion soluté - solvant. La formule proposée diffère de celle de LINDER, d'une part par un coefficient numérique, et d'autre part parce qu'elle représente pour nous une énergie et non une énergie libre. Nous parvenons ainsi à un très bon accord avec les valeurs des chaleurs de vaporisation et des chaleurs de mélange. Cependant, ce calcul n'améliore pas sensiblement la représentation du déplacement chimique si on continue à déduire le champ électrique par la méthode de HOWARD.

Nous avons été ainsi amené à proposer une méthode directe de calcul du champ électrique agissant sur la molécule en l'assimilant au champ de réaction du dipôle dû aux fluctuations de la distribution électronique de la molécule étudiée. On obtient ainsi une très bonne représentation des solvants polaires, c'est-à-dire des interactions de dispersion.

Le cas d'un solvant polaire introduit un nouveau terme, qui représente le champ électrique exercé sur une molécule de soluté du fait des fluctuations des dipôles permanents avoisinants. Cet effet négligeable dans le cas des gaz n'avait pas encore été étudié pour les liquides. Nous avons proposé une formule approchée donnant la valeur moyenne du carré de ce champ, une évaluation rigoureuse paraissant très difficile.

Dans le cas où le proton étudié appartient à une molécule polaire, il s'introduit un champ électrique supplémentaire que l'on confond habituellement avec le champ de réaction du dipôle, et nous montrons qu'il s'agit certainement d'une sous-évaluation du fait du

facteur de forme.

L'évaluation totale de l'effet de solvant à laquelle nous parvenons ainsi a été appliquée à différents exemples correspondant d'une part aux données de la littérature, et d'autre part à nos propres mesures (Varian A60). Nous nous sommes particulièrement attaché à la comparaison des résultats obtenus dans des études en référence interne et externe, ce qui présente l'intérêt de bien faire apparaître les différentes contributions à l'effet de solvant. Les effets de dispersion, de champ de réaction, de fluctuations d'orientation des dipôles permanents voisins et d'anisotropie du solvant permettent d'interpréter complètement les résultats expérimentaux.

En conclusion, nous avons contribué à l'étude des effets de solvant sur le déplacement chimique du proton en Résonance Magnétique Nucléaire en proposant une évaluation des différentes perturbations qui est en bon accord avec l'expérience. Ce travail pourrait être poursuivi par l'étude de l'influence des effets de solvant sur la détermination par RMN des constantes d'association par liaison hydrogène.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) B. FONTAINE, M.T. CHENON et N.LUMBROSO-BADER, J.Chim.Phys.
1965,10,1075
- (2) N. LUMBROSO, T.K. WU et B.P. DAILEY, J.Phys. 1963,67,2469
- (3) B.B. HOWARD, B. LINDER, M.T. EMERSON, J.Chem.Phys.1962,36, 485
- (4) C. LUSSAN, J.Chim.Phys., 1964, 462
- (5) B. LEMANCEAU, C. LUSSAN, N. SOUTY, J.Chim.Phys., 1962, 148
- (6) M. MARTIN, Thèse, PARIS 1962
- (7) P. JOUVE et F. TONNARD, CR 1964,259,3755
- (7bis) J. BIAIS, Thèse 3ème Cycle, BORDEAUX 1965
- (8) J. BIAIS, B. LEMANCEAU et C. LUSSAN, J.Chim.Phys.1967, 1019
- (9) F. CRUEGE, P. PINEAU et J. LASCOMBE, J.Chim.Phys. 1967,1161
- (10) L. RACZY, E. CONSTANT et A. LEBRUN, J.Chim.Phys.1967, 1180
- (11) N. ARNAL, J. SALVINIEN et P. VIALLET, J. Chim.Phys.1967, 1174
- (12) A.D. BUCKINGHAM, can. J.Chem., 1960, 38, 300
- (13) W.T. RAYNES, A.D. BUCKINGHAM, H.J. BERSTEIN, J.Chem.Phys. 1962
36, 3481
- (14) P. de MONTGOLFIER, CR, 1966, 263, 505
- (15) B. LINDER, J. Chem.Phys., 1961, 33, 168
- (16) J. BARRIOL et P. de MONTGOLFIER, CR, 1966, 262, 1638
- (17) P. de MONTGOLFIER, J. Chim Phys., 1967, 639
- (18) T.M. MARSHALL et J.A. POPLÉ, Mol. Phys., 1958, 199
- (19) V. MAC KOY et J.I. MUSHER, J. Chem.Phys, 1967, 46, 943
- (20) G. NAVEL, Théories moléculaires de la RMN, DUNOD 1966,37 et 41
- (21) G. WIDENLOCHER et E. DAYAN, CR, 1965, 260, 6856
- (22) Y. KURITA et K. ITO, J.A.C.S., 1960,82,286
- (23) J. BARRIOL, Eléments de mécanique quantique,MASSON,1966,295

- (24) M. FIXMAN, J. Chem.Phys., 1961, 35, 679
- (25) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, Pergamon Press, 1967
2, 233
- (26) J.K. BECCON SALL et P. HAMPSON, Mol.Phys., 1965, 10, 21
- (27) A.D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFFER et W.G. SCHNEIDER, J. Chem;Phys
1960,32,1927
- (28) W.C. DICKINSON, Phys. Rev., 1951, 81, 717
- (29) A.A. BOTHNER-BY et R.E. GLICK, J. Chem.Phys, 1962,37,1891
- (30) FREI et BERNSTEIN, J. Chem.Phys. 1962,37,1891
- (31) Cl. LUSSAN, J. Chim.Phys;1964,462
- (32) A.A. BOTHNER-BY et R.E. GLICK, J. Chem.Phys., 1957,26,751
- (33) M.J. STEPHEN, Mol.Phys., 1958, 1 , 223
- (34) J.A. POPLÉ, J. Chem.Phys. 1956, 24, 1111
- (35) H.J. BERNSTEIN, J.A. POPLÉ et W.G. SCHNEIDER, Proc.Roy Soc.
1956,A236,515
- (36) I.M. BUTCHER, J. Chem. Soc., 1964, 4258
- (37) K. TORI et K. KITAHONOKI, JACS, 1965, 87, 386
- (38) J.S. WAUGH et R.W. FESSENDEN, JACS, 1957, 79, 846
- (39) G. MAUER, Théories moléculaires de la RMN, DUNOD 1966, p 62
- (40) R.J. ABRAHAM, Mol. Phys. 1961, 4, 369
- (41) J.C. SCHUG, J. Phys. Chem., 1966,70, 1816
- (42) A.A. BOTHNER-BY et R.E. GLICK, J. Chem. Phys. 1957,26,1651
- (43) J.R. CAVANAUGH et B.P. DAILEY, J. Chem.Phys. 1961,34,1099
- (44) H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER, J. Chem.Phys. 1961,35, 722
- (45) F. HRUSKA, E. BACK et T. SHAEFFER, Can J. Chem., 1963, 41,
3034
- (46) P. LAZLO, BULL.Soc. Chim. F., 1964, 85
- (47) A.A. BOTHNER-BY, J. Mol. Spect., 1960, 5, 52
- (48) T.W. MARSHALL et J.A. POPLÉ, Mol. Phys., 1960, 339
- (49) R.E. GLICK et S.J. EHRENSON, J. Chem.Phys., 1958, 29,459
- (50) " " " " J. Phys. Chem, 1958,62,1599

- (51) D.F. EVANS, J. Chem. Soc., 1960, 877
- (52) R.E. GLICK, D.F. KATES et S.J. EHRENSON, J. Chem. Phys., 1959, 567
- (53) P. DIEHL et R. FREEMAN, Mol. Phys., 1961, 4, 39
- (54) T.H. SCHOLTE, Physica, 1949, 15, 437
- (55) A.D. BUCKINGHAM et J.A. POPLÉ, Discuss. Faraday Soc., 1956, 22, 17
- (56) Ph. de MONTGOLFIER : en préparation
- (57) L. ONSAGER, JACS, 1936, 58, 1486
- (58) CLEMENT, Thèse BORDEAUX 1965
- (59) R.K. NESBET, J. Chem. Phys., 1960, 32, 1114
- (60) LINDER, J. Chem. Phys., 1961, 35, 371
- (61) J. BARRIOL et J.L. GREFFE, CR à paraître
- (62) C.F.J. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier 1952
- (63) TIMMERMAN, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in concentrated solution, Inters. Pub., 1959
- (64) LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Academic Press, 1965, II, 173
- (65) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, CR, 1966, 259, p. 2831
- (66) S.L. GORDON, Thèse 1962, Columbia University, 62- 2865
- (67) J. BARRIOL : les moments dipolaires, GAUTHIER-VILLARS 1957
- (68) D. BARON et N. LUMBROSO-BADER, J. Chim. Phys., 1966, 1416
- (69) H.J. BERNSTEIN et K. FREI, J. Chem. Phys., 1962, 37, 1891
- (70) N.C. LI, R.L. SCRUGGS et E.D. BECKER, JACS, 1962, 84, 4650
- (71) D.C. DOUGLASS et A. FRATIELLO, J. Chem. Phys., 1963, 39, 3163
- (72) R.F. SPANIER ; T. VLADIMIROFF et E.R. MALINONSKY, J. Chem. Phys.
1966, 45, 4355
- (73) E.J. VINCENT, R. PHAN TAN LUU, J. METZGER et J.M. SURZUR
CR, 1965, 260
- (74) N. SOUTY, Thèse BORDEAUX 1964
- (75) Ph. de MONTGOLFIER, en préparation

Nom de l'Etudiant : de MONTGOLFIER Philippe

Nature de la Thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer

Nancy, le 6 novembre 1967

LE DOYEN

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

Cet exemplaire est imprimé à
des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu

Achevé d'imprimer le 5 décembre 1967
sur les presses Offset
de l'Imprimerie STOQUERT, S.A. à NANCY

Dépôt légal n° 1098
4e trimestre 1967

